

MỤC LỤC

TRANG BÌA PHỤ	i
LỜI CAM ĐOAN	ii
LỜI CẢM ƠN	iii
MỤC LỤC	iv
DANH MỤC HÌNH	viii
DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT	x
DANH MỤC BẢNG BIỂU	xi
LỜI MỞ ĐẦU	xii
PHẦN A: TỔNG QUAN	1
CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU	1
1.1. Tổng quan về vật liệu nano	1
1.1.1. Vật liệu nano là gì?	1
1.1.2. Phân loại vật liệu nano dạng rắn	1
1.1.3. Các hiệu ứng ở cấp độ nano	1
1.2. Vật liệu ZnO	2
1.2.1. Cấu trúc tinh thể của ZnO	2
1.2.2. Cấu trúc vùng năng lượng của ZnO	4
1.2.3. Sai hỏng trong cấu trúc tinh thể của ZnO	4
1.2.4. Tính chất điện của ZnO	5
1.2.5. Tính chất quang	6
1.3. Vật liệu ZnO Nano cấu trúc 1D	6
1.3.1. Cấu trúc hình thái học	6
1.3.2. Tính chất điện của ZnO nano cấu trúc 1D	7
1.4. Ứng dụng	8
1.5. Tình hình nghiên cứu	8
1.5.1. Một số phương pháp chế tạo ZnO nano có cấu trúc 1D	8
1.5.2. Một số kết quả của các nhóm nghiên cứu khác	10

1.6. Chất hoạt động bề mặt	11
1.6.1 Giới thiệu	11
1.6.2. Phân loại chất HDBM.....	12
1.6.3. Ứng dụng của chất HDBM	12
1.6.4. Chất hoạt động bề mặt CTAB (cetyltrimethylammonium bromide).....	13
1.7. Pin mặt trời (PMT).....	13
1.7.1. Lịch sử phát triển	13
1.7.2. Nguyên lý hoạt động chung	14
1.7.3. Phân loại pin mặt trời.....	15
1.7.4. Hiệu suất của các thể hệ pin mặt trời.....	15
1.7.5. Nguyên tắc hoạt động của pin mặt trời đơn giản.....	16
1.7.6. Cấu tạo hệ pin mặt trời thể hệ thứ 4: pin mặt trời lai hóa.....	17
1.7.7. Nguyên lý hoạt động của pin mặt trời lai hóa	21
1.7.8. Hiệu suất hoạt động của pin mặt trời	22
CHƯƠNG 2: TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ PHÂN TÍCH VẬT LIỆU	24
2.1. Phương pháp điện hóa	24
2.1.1. Khái niệm.....	24
2.1.2. Thành phần hệ điện hóa.....	24
2.1.3. Nguyên lý hoạt động của quá trình điện phân	25
2.1.4. Quá trình hình thành thanh nano ZnO trong khi điện hóa.....	27
2.1.5. Các thông số ảnh hưởng đến việc chế tạo thanh nano ZnO bằng phương pháp điện hóa	27
2.2. Các phương pháp phân tích mẫu.....	28
2.2.1. Phương pháp đo quang phát quang (PL)	28
2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X	29
2.2.3. Kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope).....	30
2.2.4. Phương pháp đo I – V	31
2.2.5. Phương pháp đánh siêu âm	32
2.2.6. Phương pháp spin	32
2.2.7. Phổ truyền qua UV-Vis (Ultraviolet – Visible).....	32

PHẦN B: THỰC NGHIỆM	34
CHƯƠNG 3: QUÁ TRÌNH THỰC NGHIỆM	34
3.1. Mục tiêu và nội dung tiến hành thực nghiệm	34
3.1.1. Mục tiêu	34
3.1.2. Nội dung thực nghiệm	34
3.2. Phương pháp thực hiện	34
3.2.1. Phương pháp điện hóa	34
3.2.2. Phương pháp sol-gel (dùng để tạo lớp màng ZnO)	37
CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN	41
4.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Hexamethylene tetramine (HMTA) lên sự phát triển của ZnO cấu trúc nano trên đế ITO	41
4.1.1. Thí nghiệm 1A	41
4.1.2. Thí nghiệm 1B	42
4.1.3. Thí nghiệm 1C	42
4.1.4. Thí nghiệm 1D	42
4.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lên sự phát triển của ZnO cấu trúc 1D trên ITO	44
4.2.1. Thí nghiệm 2A	45
4.2.2. Thí nghiệm 2B	45
4.3. Khảo sát ảnh hưởng của lớp màng lên sự hình thành thanh nano ZnO	46
4.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng step 1 lên quá trình điện phân	47
4.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng và thời gian step 2 lên quá trình điện phân	50
4.4. Khảo sát sự ảnh hưởng của dung dịch Amoniac (NH_3), và CTAB đến quá trình hình thành các ống nano ZnO	54
4.4.1 Chỉ sử dụng dung dịch NH_3 :	54
4.4.2 Sử dụng hỗn hợp dung dịch NH_3 +CTAB :	57
4.5. Phân tích mẫu nano ZnO được tạo thành	60
4.5.1. Phương pháp đánh siêu âm	60
4.5.2. Phương pháp spin	61
4.5.3. Khảo sát độ truyền qua (UV-vis) của các mẫu	62

4.5.4.	Kết quả đo Quang phát quang (phổ PL)	63
4.5.5.	Kết quả chụp nhiễu xạ tia X (phổ XRD)	64
4.5.6.	Đặc trưng I – V của thanh nano và ống nano ZnO trên đế ITO	65
KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN		66
TÀI LIỆU THAM KHẢO		67

DANH MỤC HÌNH

Hình 1.1. Các dạng cấu trúc của ZnO	3
Hình 1.2. Cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO	3
Hình 1.3. Cấu trúc vùng năng lượng của ZnO	4
Hình 1.4. Sai hỏng điểm trong cấu trúc tinh thể ZnO	5
Hình 1.5. Một số hình thái cấu trúc 1D của ZnO.	6
Hình 1.6. Nguyên tắc và cấu tạo hệ VLS	9
Hình 1.7. Quá trình hình thành thanh nano ZnO trong VLS.....	9
Hình 1.8. Ảnh SEM về thanh nano ZnO của Hames và cộng sự	10
Hình 1.9. Ảnh SEM về thanh nano ZnO của Orhan và cộng sự	11
Hình 1.10. Ảnh SEM về ống nano ZnO của nhóm tác giả Guanghai và cộng sự.....	11
Hình 1.11. Hình vẽ mô phỏng chất hoạt động bề mặt.....	12
Hình 1.12. Công thức và cấu trúc đầu kỵ nước và đầu ưa nước của CTAB.....	13
Hình 1.13. Hiệu ứng quang điện	14
Hình 1.14. Biểu đồ tổng hợp hiệu suất của các thế hệ pin mặt trời	16
Hình 1.15. Sự tạo thành dòng điện trong mạch ngoài khi có chiếu sáng.....	16
Hình 1.16. Quá trình phân ly exciton đối với PMT loại donor-acceptor	17
Hình 1.17. Sự chuyển động của điện tử π (1) và lỗ trống	20
Hình 1.18. Công thức các polymer.....	20
Hình 1.19. Cơ chế hoạt động của PMT lai hóa	21
Hình 1.20. Mô hình mức năng lượng và cơ chế chuyển điện tích	21
Hình 1.21. Cấu trúc của pin mặt trời lai hóa	22
Hình 1.22. Đặc trưng I-V của PMT.....	23
Hình 2.1. Hệ điện hóa Gamry Intrusment Series G 300™.....	24
Hình 2.2. Cơ chế phát xạ ánh sáng.....	29
Hình 2.3. Sơ đồ tán xạ tia X bởi nguyên tử.....	29
Hình 2.4. Sơ đồ nhiễu xạ tia X bởi tinh thể.....	29
Hình 2.5. Cấu tạo kính hiển vi điện tử quét SEM	30
Hình 2.6. Sơ đồ mạch điện đo đặc trưng I-V	31

Hình 2.7. Máy đánh siêu âm.....	32
Hình 2.8. Máy đo phổ hấp thụ UV-Vis	33
Hình 2.9. Cường độ tia sáng trong phương pháp đo UV-VIS.....	33
Hình 3.1. Sơ đồ biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hình thành thanh nano	36
Hình 3.2. Sơ đồ tóm tắt quy trình chế tạo dung dịch sol-gel.....	38
Hình 3.3. Giảm đồ nâng nhiệt của màng ZnO.....	40
Hình 4.1. Ảnh chụp SEM của mẫu D1	41
Hình 4.2. Ảnh SEM mẫu D2	42
Hình 4.3. Ảnh SEM mẫu D3	42
Hình 4.4. Ảnh SEM mẫu D4	42
Hình 4.5. Sơ đồ thể hiện cơ chế hình thành các cấu trúc nano khác nhau theo nồng độ ion OH ⁻	43
Hình 4.6. Ảnh SEM mẫu G1	45
Hình 4.7. Ảnh SEM mẫu G3	45
Hình 4.8. Ảnh SEM lớp màng ZnO trên ITO.....	47
Hình 4.9. Ảnh SEM mẫu M1.....	48
Hình 4.10. Ảnh SEM mẫu M2.....	49
Hình 4.11. Ảnh SEM mẫu M3.....	49
Hình 4.12. Ảnh SEM mẫu M4.....	50
Hình 4.13. Ảnh SEM mẫu M5.....	51
Hình 4.14. Ảnh SEM mẫu M6.....	52
Hình 4.15. Ảnh SEM mẫu M7.....	52
Hình 4.16. Ảnh SEM mặt cắt mẫu M7	53
Hình 4.17. Ảnh SEM mẫu O1	55
Hình 4.18. Ảnh SEM mẫu O2	55
Hình 4.19. Ảnh minh họa các thanh nano ZnO trước và sau khi được ăn mòn	56
Hình 4.20. Ảnh SEM mẫu D4-S1.....	58
Hình 4.21. Ảnh SEM mẫu D4-S2.....	59
Hình 4.22. Ảnh SEM mẫu M7-S7	59
Hình 4.23. Hình vẽ mô tả quá trình ăn mòn tạo ống nano ZnO	60

Hình 4.24. Ảnh SEM của mẫu M7 trước và sau đánh siêu âm	61
Hình 4.25. Ảnh SEM mẫu M7 trước và sau khi spin	61
Hình 4.26. Phổ truyền qua của mẫu M7 (thanh nano), S7 (ống nano), ITO	62
Hình 4.27. Phổ PL của mẫu M7 và mẫu S7	63
Hình 4.28. Phổ XRD của mẫu M7, S7 và ITO	64
Hình 4.29. Đường đặc trưng I-V của màng ITO, và thanh, ống nano ZnO trên đế ITO	65

DANH MỤC CÁC KÝ HIỆU VÀ CHỮ VIẾT TẮT

Kí hiệu	Thuật ngữ tiếng Anh	Thuật ngữ tiếng Việt
1D	One-dimensional	Một chiều
CVD	Chemical Vapour Deposition	Sự lắng đọng hơi hóa học
ITO	Indium tin oxide	$\text{In}_2\text{O}_3 - \text{SnO}_2$
NR	Nanorod	Thanh nano
PL	Photoluminescence	Phổ phát quang
PMT		Pin mặt trời
PVD	Physical Vapour Depositon	Sự lắng đọng hơi vật lý
SEM	Scanning Electron Microscope	Kính hiển vi điện tử quét
VLS	Vapor- liquid- solid	Phương pháp bay hơi rắn-lỏng-khí

DANH MỤC BẢNG BIỂU

Bảng 1.1. Bảng so sánh sai hỏng Schottky và sai hỏng Frenkel	5
Bảng 1.2. Các thể hệ pin mặt trời	15
Bảng 1.3. Các thông số đặc trưng về hoạt động pin mặt trời	23
Bảng 3.1. Danh mục các hóa chất cần dùng.....	35
Bảng 3.2. Thông số chế tạo dung dịch sol-gel	38
Bảng 3.3. Các bước tạo màng đa lớp.....	39
Bảng 4.1. Tóm tắt điều kiện thực hiện thí nghiệm 1	41
Bảng 4.2. Các thông số của thanh ZnO ở thí nghiệm 1	43
Bảng 4.3. Tóm tắt điều kiện thực hiện thí nghiệm 2	45
Bảng 4.4. Khảo sát thay đổi cường độ dòng ở step 1	48
Bảng 4.5. Các thông số của thanh ZnO trong khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng step 1 lên quá trình điện phân.....	50
Bảng 4.6. Khảo sát thay đổi cường độ dòng và thời gian ở step 2.....	51
Bảng 4.7. Các thông số của thanh ZnO trong khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng và thời gian step 2 lên quá trình điện phân.....	53
Bảng 4.8. Tóm tắt điều kiện thực hiện thí nghiệm ăn mòn bằng NH_3	55
Bảng 4.9. Tóm tắt điều kiện thí nghiệm ăn mòn bằng $(\text{NH}_3 + \text{CTAB})$	58

Kho tài liệu miễn phí của Ket-noi.com blog giáo dục, công nghệ

LỜI MỞ ĐẦU

Trong điều kiện khí hậu biến đổi nhanh chóng, yêu cầu về nghiên cứu sáng chế ra các sản phẩm mới thân thiện với môi trường và ứng dụng phổ biến là rất cấp thiết. Mỗi năm thế giới tiêu tốn hàng tỷ kwh cho hệ thống điều hòa gia dụng và công nghiệp, được cung cấp từ những nguồn điện phổ biến hiện nay là thủy điện, điện hạt nhân, nhiệt điện ... Nhưng nhìn chung, những nguồn cung cấp điện này không đáp ứng được yêu cầu của con người về lâu dài, đặc biệt là do những hậu quả mà chúng để lại cho môi trường. Do đó, con người phải tìm một nguồn năng lượng mới để thay thế trong tương lai.

Vào thập niên 40 của thế kỷ trước, sự ra đời của pin mặt trời làm cho giới khoa học nghiên cứu về năng lượng xôn xao, vì sự vô tận của nguồn năng lượng mặt trời. Pin mặt trời thế hệ thứ nhất ra đời đáp ứng được nhu cầu hiện tại nhưng giá thành và hiệu quả chưa phải là tối ưu. Do đó, đòi hỏi khoa học về vật liệu phải vào cuộc để lãnh đạo cuộc cách mạng công nghệ mang tính lịch sử.

Trên quan điểm của các nhà khoa học, căn cứ vào kết cấu của vật liệu làm nên pin mặt trời họ chia thành 4 thế hệ: thế hệ 1 dùng tinh thể silicon dạng đơn lớp (đơn tinh thể) theo tiếp xúc p-n^[2], thế hệ thứ 2 vẫn là silicon màng mỏng và đa lớp theo tiếp xúc p-n, thế hệ thứ 3 dùng những vật liệu polyme hay dye ở kích thước nano nhưng không theo tiếp xúc p-n, thế hệ thứ 4 sử dụng những vật liệu lai hóa (hybrid materials).

Pin mặt trời thế hệ thứ tư sử dụng vật liệu lai hóa với những ưu điểm như giá thành rẻ, dễ lắp đặt, thân thiện với môi trường đã mở ra một thời kỳ hứa hẹn cho ngành năng lượng. Cũng như vậy, vật liệu lai hóa đã kết hợp được những tính chất độc đáo duy nhất của các hạt nano vô cơ với tính chất hình thành màng của các polymer mở ra cánh cửa dẫn đến việc chế tạo loại vật liệu thế hệ mới hoạt động như một lớp quang hoạt trong pin mặt trời.

Trong các loại vô cơ bán dẫn, ZnO nổi trội với độ rộng vùng cấm lớn, có nhiều trong tự nhiên, không độc hại, tinh thể nano có những tính chất tuyệt vời như phát sáng ở vùng tử ngoại ở nhiệt độ phòng. Đồng thời, ZnO là một trong những vật liệu có thể tạo ra cấu trúc nano với nhiều hình thái nhất.

Cấu trúc nano ZnO dạng thanh được sử dụng làm lớp quang hoạt trong pin mặt trời thế hệ thứ tư. Nhưng để kết hợp được cấu trúc nano dạng thanh này vào hệ pin mặt trời đòi hỏi thanh nano ZnO phải mọc đều, định hướng theo trục trục giao với đế.

Hiện nay, các phương pháp chế tạo thanh nano ZnO rất đa dạng, như phương pháp CVD, phương pháp hóa ướt, phương pháp phun xạ, phương pháp điện hóa...^[13] Tuy nhiên, chọn ra một phương pháp có nhiều lợi điểm là vấn đề mà các nhà sản xuất chú ý đến.

Từ những nhận định trên, trong phạm vi đề tài này, chúng tôi tiến hành chế tạo ZnO có cấu trúc 1D (thanh nano ZnO) bằng phương pháp điện hóa và khảo sát các thông số ảnh hưởng đến quá trình hình thành và định hướng của thanh nano ZnO. Các thanh nano ZnO được chế tạo bằng phương pháp này có cấu trúc phù hợp cho cấu trúc pin mặt trời lai hóa. Đây là phương pháp dễ thực hiện tại điều kiện bình thường, nhiệt độ không cao, giá thành rẻ, có thể tạo ra các thanh nano ZnO trên những đế có hình dạng theo ý muốn, dễ dàng điều khiển kích thước mong muốn cho phù hợp với pin mặt trời.

PHẦN A: TỔNG QUAN

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN VỀ VẬT LIỆU

1.1. Tổng quan về vật liệu nano

1.1.1. Vật liệu nano là gì?

Để hiểu rõ khái niệm vật liệu nano, chúng ta cần biết hai khái niệm có liên quan là : khoa học nano (nanoscience), và công nghệ nano (nanotechnology). Theo viện hàn lâm hoàng gia Anh quốc: ^[1]

- *Khoa học nano* là ngành khoa học nghiên cứu về các hiện tượng và sự can thiệp vào vật liệu ở quy mô nguyên tử, phân tử và đại phân tử. Ở các quy mô đó, tính chất của vật liệu khác hẳn với tính chất của chúng tại các quy mô lớn hơn.
- *Công nghệ nano* là việc thiết kế, phân tích đặc trưng, chế tạo và ứng dụng các cấu trúc, thiết bị và hệ thống bằng việc điều khiển hình dạng và kích thước đến mức nano mét (nm).
- *Vật liệu nano* là đối tượng của hai lĩnh vực trên, nó liên kết hai lĩnh vực này lại với nhau. Kích thước của vật liệu nano trải một khoảng từ vài nm đến vài trăm nm.

1.1.2. Phân loại vật liệu nano dạng rắn

Vật liệu nano dạng rắn được phân thành 3 loại:

- Vật liệu nano không chiều: loại vật liệu này ở đó cả ba chiều đều bị giới hạn ở thang nano mét, điện tử bị giam cầm ở cả ba chiều (các hạt nano, chấm lượng tử...).
- Vật liệu nano một chiều: là vật liệu trong đó hai chiều có kích thước nano, điện tử được tự do trên một chiều (hai chiều cầm tù). Ví dụ: dây nano, ống nano...
- Vật liệu nano hai chiều: là vật liệu trong đó một chiều có kích thước nano, hai chiều tự do. Ví dụ: màng mỏng,...

1.1.3. Các hiệu ứng ở cấp độ nano

1.1.3.1. Hiệu ứng kích thước

Các tính chất vật lý, hóa học của các vật liệu đều có một giới hạn về kích thước. Nếu vật liệu mà nhỏ hơn kích thước này thì tính chất của nó sẽ bị thay đổi. Chính sự thu nhỏ kích thước về thang nano đã làm cho tính chất của vật liệu khác hẳn hoàn toàn với tính chất của vật liệu dạng khối, đó được gọi là hiệu ứng kích thước của vật liệu.

Ví dụ: cho dòng điện chạy qua một dây dẫn kim loại, nếu kích thước của dây rất lớn so với quãng đường tự do trung bình của điện tử trong kim loại này (vài chục nano mét), chúng ta sẽ có định luật Ohm cho dây dẫn. Định luật cho thấy sự tỉ lệ tuyến tính của dòng và thế đặt ở hai đầu sợi dây. Thu nhỏ kích thước của sợi dây cho đến khi nhỏ hơn độ dài quãng đường tự do trung bình của điện tử trong kim loại thì sự tỉ lệ liên tục giữa dòng và thế không còn nữa, mà tỉ lệ gián đoạn với một lượng tử độ dẫn là e^2/h ,

trong đó e là điện tích của điện tử, h là hằng số Planck. Lúc này hiệu ứng lượng tử xuất hiện. Có rất nhiều tính chất bị thay đổi giống như độ dẫn, tức là bị lượng tử hóa do kích thước giảm đi.

1.1.3.2. Hiệu ứng lượng tử

Đối với vật liệu vĩ mô gồm rất nhiều nguyên tử, các hiệu ứng lượng tử được trung bình hóa với rất nhiều nguyên tử ($1 \mu\text{m}^3$ có khoảng 10^{12} nguyên tử) và có thể bỏ qua các thăng giáng ngẫu nhiên. Nhưng các cấu trúc nano có ít nguyên tử hơn thì các tính chất lượng tử thể hiện rõ ràng hơn. Ví dụ một chấm lượng tử có thể được coi như một đại nguyên tử, nó có các mức năng lượng giống như một nguyên tử. Đó chính là các hiệu ứng lượng tử. Như vậy, đã có sự chuyển tiếp của vật liệu từ tính chất cổ điển đến tính chất lượng tử của nó.

1.1.3.3. Hiệu ứng bề mặt

Khi vật liệu có kích thước nhỏ thì tỉ số giữa số nguyên tử trên bề mặt và tổng số nguyên tử của vật liệu gia tăng. Ví dụ, xét trong một khối tinh thể có:

- $N = 10^{24}$ nguyên tử.
- $V = (10^8 a)^3 = 10^{24} a^3$ với V là thể tích.
- $A = 6(10^8 a)^2 = 6 \cdot 10^{16} a^2$ với A là diện tích bề mặt.

$$\Rightarrow A/V = f = 6 \cdot 10^{16} a^2 / 10^{24} a^3 = 6 \cdot a^{-1} \cdot 10^{-8}$$

- $N = 10^3$ nguyên tử.
- $V = (10a)^3$ với V là thể tích.
- $A = 6 \cdot 10^2 a^2$ với A là diện tích bề mặt.

$$\Rightarrow A/V = f = 6 \cdot a^{-1} 10^{-1} \gg 6 \cdot a^{-1} \cdot 10^{-8}$$

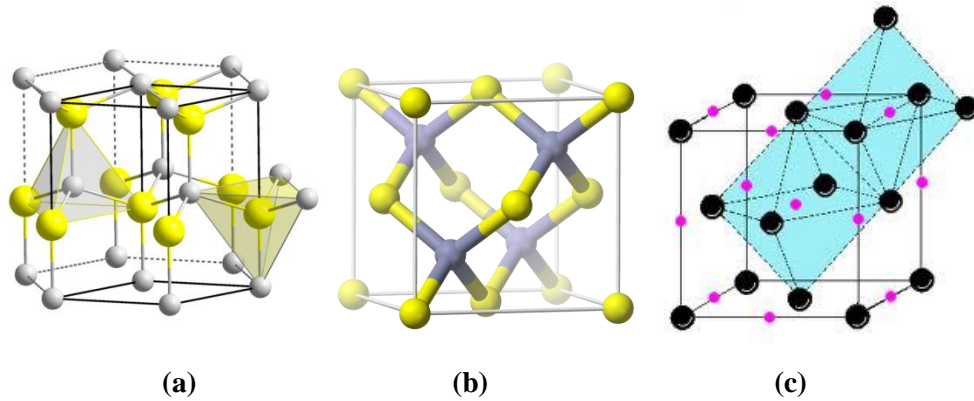
Như vậy, nếu kích thước của vật liệu giảm thì tỉ số f tăng lên. Do nguyên tử trên bề mặt có nhiều tính chất khác biệt so với tính chất của các nguyên tử trong khối, nên khi kích thước vật liệu giảm đi thì hiệu ứng có liên quan đến các nguyên tử bề mặt, hay còn gọi là hiệu ứng bề mặt tăng lên do tỉ số f tăng. Khi kích thước của vật liệu giảm đến nm thì giá trị f này tăng lên đáng kể. Chúng ta cần lưu ý đặc điểm này trong nghiên cứu và ứng dụng. Khác với hiệu ứng kích thước, hiệu ứng bề mặt luôn có tác dụng với tất cả các giá trị của kích thước, hạt càng bé thì hiệu ứng càng lớn và ngược lại. Ở đây, không có giới hạn nào cả, ngay cả vật liệu khối truyền thống cũng có hiệu ứng bề mặt, chỉ có điều hiệu ứng này rất nhỏ nên thường được bỏ qua.

1.2. Vật liệu ZnO

1.2.1. Cấu trúc tinh thể của ZnO

ZnO là chất bán dẫn thuộc loại II-VI, có vùng cấm rộng ở nhiệt độ phòng cỡ 3.37 eV, có năng lượng liên kết exciton lớn (cỡ 60 meV). ZnO kết tinh ở ba dạng cấu trúc: hexagonal wurtzite, zinc blende, rocksalt^[18]. Trong đó cấu trúc hexagonal

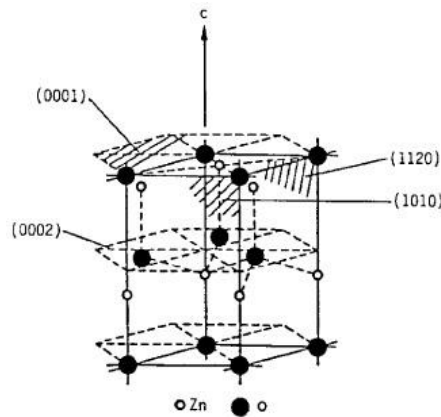
wurtzite là cấu trúc phổ biến nhất vì nó là cấu trúc bền nhất với những điều kiện của môi trường.



Hình 1.1. Các dạng cấu trúc của ZnO

(a) - Hexagonal Wurtzite, (b) – Zince blende, (c) Rocksalt

Với cấu trúc hexagonal wurtzite mỗi nguyên tử oxi liên kết với bốn nguyên tử kẽm và ngược lại. Trong mỗi ô đơn vị ZnO chứa hai ion Zn^{2+} và ion O^{2-} , mỗi anion (O^{2-} được bao quanh bởi bốn cation Zn^{2+} ở góc tứ diện). Các ion này chỉ chiếm khoảng 44% thể tích của tinh thể, do vậy khoảng trống còn lại tương đối rộng. Hằng số mạng a, c dao động khoảng 0.32495 nm đến 0.32860 nm và 0.52069 nm tới 0.5214 nm.

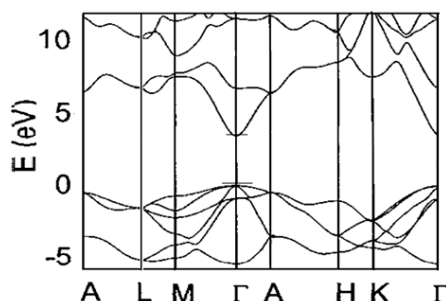


Hình 1.2. Cấu trúc hexagonal wurtzite của ZnO

Hai đặc trưng quan trọng của cấu trúc wurtzite là không có tính đối xứng trung tâm và có các mặt phân cực. Mặt phân cực cơ bản nhất là mặt (0001), và đây cũng là mặt được ưu tiên phát triển nhất. Nguyên nhân sự hình thành mặt phân cực trong tinh thể ZnO là sự trái ngược của hai ion điện tích Zn^{2+} ở mặt giới hạn trên và ion O^{2-} [18] mặt giới hạn dưới gây nên, do vậy hình thành một moment lưỡng cực và sự phân cực tự nhiên dọc theo trục đối xứng C. Bao quanh tinh thể, các cạnh bên của hình tinh thể lục giác ZnO là các mặt không phân cực.

1.2.2. Cấu trúc vùng năng lượng của ZnO

Cấu trúc vùng năng lượng của tinh thể Wurzite có vùng Brillouin dạng khối lục lăng tám mặt thể hiện sự đối xứng đường cao. Giữa vùng dẫn và vùng hóa trị là khe vùng năng lượng khoảng 3,4eV. Vùng hóa trị được xác định nằm trong khoảng -6eV đến 0eV. Vùng này tương ứng với obitan 2p của nguyên tử oxi đóng góp vào. Giới hạn vùng hóa trị được xác định bởi obitan 2s của nguyên tử oxi. Vùng dẫn được hình thành khi các electron của obitan 3d chuyển về các vân đạo trống 2p của nguyên tử oxi. Giá trị mức năng lượng của vùng dẫn ở trên mức 3eV.



Hình 1.3. Cấu trúc vùng năng lượng của ZnO [5][15]

Từ công thức tính độ rộng vùng cấm ta có thể tính bước sóng mà vật liệu hấp thụ từ phổ truyền qua theo phương trình $E_g = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)}$. Từ đó, suy ra bước sóng của vật liệu nằm trong khoảng 370 nm đến 380 nm. Và ta cũng có thể dự đoán rằng vật liệu nano ZnO phát xạ mạnh bước sóng vùng tử ngoại.

1.2.3. Sai hỏng trong cấu trúc tinh thể của ZnO

Tính tuần hoàn của tinh thể bị phá vỡ khi trong tinh thể xuất hiện các sai hỏng (sai hỏng đường, sai hỏng mặt, sai hỏng điểm). Đặc biệt đối với những tinh thể có kích thước giới hạn (cấu trúc màng mỏng, cấu trúc nano ...) thì sai hỏng điểm dễ dàng tồn tại và vi phạm tính tuần hoàn, tính đối xứng của tinh thể. Các khuyết tật này là nguồn gốc ảnh hưởng đến các tính chất điện và quang của ZnO.

1.2.3.1. Sai hỏng điểm

Trong tinh thể ZnO luôn có những nguyên tử hoặc ion có khả năng bật ra khỏi vị trí cân bằng (vị trí nút mạng) và đi vào xen kẽ giữa các nút mạng hoặc dời khỏi mạng tinh thể, để lại một vị trí trống (nút khuyết) ở nút mạng cân bằng cũ.

Có 2 dạng sai hỏng điểm:

- Sai hỏng Schottky
- Sai hỏng Frenkel

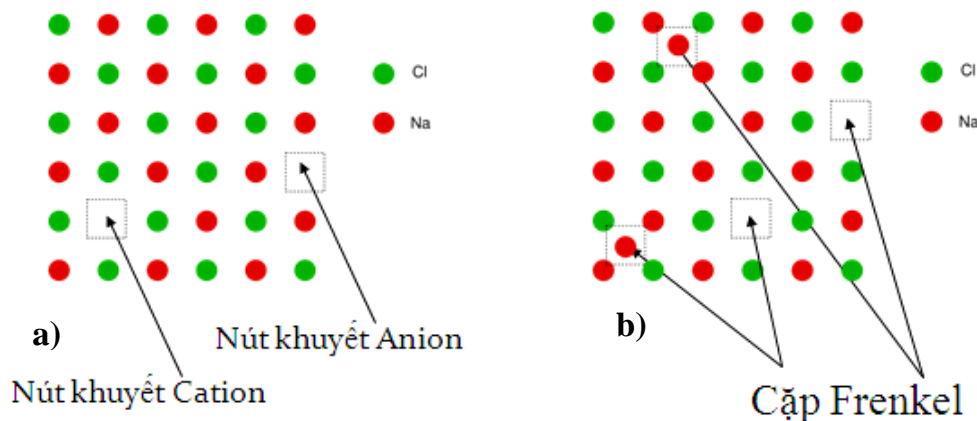
Bảng 1.1 và hình 1.4, trình bày về sự khác nhau giữa hai dạng sai hỏng điểm.

1.2.3.2. Sai hỏng điện tử

Sai hỏng điện tử là sự sai biệt cấu trúc lớp vỏ điện tử ngoài cùng (thừa hoặc thiếu electron) so với lớp vỏ liên kết bền vững, xảy ra khi các electron hóa trị bị kích thích lên mức năng lượng cao hơn. Sự kích thích này có thể tạo ra một electron trong vùng dẫn hoặc một lỗ trống trong vùng hóa trị.

Bảng 1.1. Bảng so sánh sai hỏng Schottky và sai hỏng Frenkel

Sai hỏng Schottky	Sai hỏng Frenkel
<ul style="list-style-type: none"> - Do thăng giáng nhiệt hoặc va chạm - Một nguyên tử ở bề mặt có thể bật ra khỏi tinh thể để lại một vị trí trống, các nguyên tử bên trong có thể nhảy vào vị trí trống đó và tạo ra một nút khuyết. - Năng lượng để tạo ra một nút khuyết là nhỏ, cỡ vài eV nên mật độ nút khuyết này khá lớn. - Xảy ra ở mặt phân giới 	<ul style="list-style-type: none"> - Do thăng giáng nhiệt - Một nguyên tử có thể bật ra khỏi vị trí cân bằng và dời đến xen giữa vào các vị trí nguyên tử khác. Đồng thời hình thành một nút khuyết và một nguyên tử xen kẽ. - Năng lượng để hình thành sai hỏng này là rất lớn nên mật độ sai hỏng này thường nhỏ. - Xảy ra ở trong lòng vật liệu



Hình 1.4. Sai hỏng điểm trong cấu trúc tinh thể ZnO

a) Sai hỏng Schottky b) Sai hỏng Frenkel.

1.2.4. Tính chất điện của ZnO^[32]

ZnO là bán dẫn loại n có độ rộng vùng cấm $E_g = 3.37\text{eV}$ ở nhiệt độ phòng. Ở nhiệt độ phòng thường các electron tự do không đủ năng lượng để chuyển lên vùng dẫn, vì vậy ZnO dẫn điện kém ở nhiệt độ phòng và được xem như là chất điện. Tăng nhiệt độ lên khoảng $200\text{-}400^\circ\text{C}$, các electron nhận được năng lượng đủ lớn để chúng có thể di chuyển lên vùng dẫn làm cho ZnO trở thành chất dẫn điện. Ngoài ra do các sai hỏng điểm trong ZnO nằm gần đáy vùng dẫn và đỉnh vùng hóa trị nên khi có nhiệt

độ thích hợp thì các electron tự do dễ dàng chuyển lên vùng dẫn làm cho ZnO trở thành dẫn điện, vì thế sai hỏng trong ZnO cũng góp phần tạo ra độ dẫn điện.

1.2.5. Tính chất quang ^[22]

ZnO có độ truyền qua cao (80-90%) trong vùng ánh sáng khả kiến, nhờ độ truyền qua cao mà ZnO được sử dụng nhiều trong màng dẫn điện trong suốt và được ứng dụng nhiều trong pin mặt trời.

Ở nhiệt độ phòng, ZnO phát xạ ở 3 bước sóng ~380nm, ~520nm, ~600nm tương ứng với phát xạ tử ngoại, xanh lục và vàng cam. Phát xạ ở bước sóng 380nm tương ứng với năng lượng tái hợp exciton. Trong khi đó bức xạ xanh lục và vàng cam là do những sai hỏng bên trong cấu trúc vật liệu ZnO.

Thông qua việc nghiên cứu phổ quang phát quang sẽ cho ta thông tin về độ rộng vùng cấm, trạng thái exciton hay mức độ pha tạp của vật liệu... Độ rộng vùng cấm được tính theo công thức:

$$E_g(eV) = \frac{1.24}{\lambda(\mu m)} \quad (1.1)$$

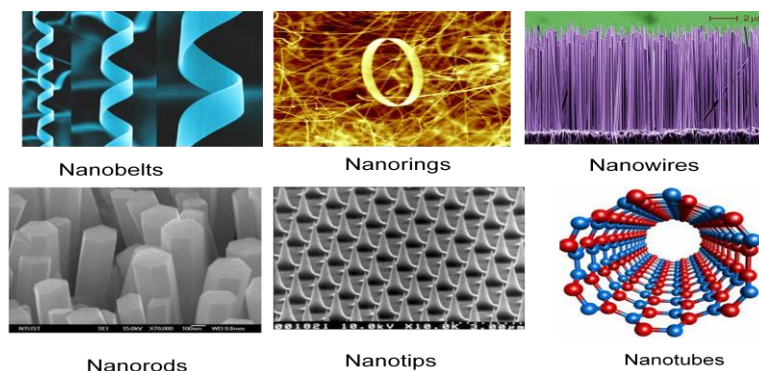
Với E_g : độ rộng vùng cấm của ZnO (eV)

λ : bước sóng tại đó tiếp tuyến của bờ hấp thụ cắt trục hoành (μm)

Hiện tượng phát ánh sáng là hiện tượng phát xạ tự nhiên của ánh sáng từ vật chất dưới tác động kích thích quang học. Trong hiện tượng phát quang vật liệu ZnO được chiếu bởi ánh sáng kích thích có năng lượng cao hơn độ rộng vùng cấm của nó. Các electron trong vật liệu bị kích thích dời lên những trạng thái cho phép, khi các electron này trở về trạng thái cân bằng của nó, năng lượng của nó được giải phóng bằng sự phát xạ ánh sáng. Phổ PL cho thông tin về sự dịch chuyển mức năng lượng giữa các trạng thái khác nhau liên quan tới các electron kích thích. Sự phát ra ánh sáng tương đương với tốc độ sinh của photon trong một đơn vị thể tích.

1.3. Vật liệu ZnO Nano cấu trúc 1D

1.3.1. Cấu trúc hình thái học



Hình 1.5. Một số hình thái cấu trúc 1D của ZnO. ^{[25][32][30]}

ZnO nano cấu trúc 1D (thanh nano ZnO) là vật liệu có cấu trúc dạng lăng trụ đứng về mặt hình thái học, với kích thước thông thường theo tỷ lệ chiều rộng – chiều dài là 3 – 5 hoặc 3 - 7. Tuy nhiên, tỷ lệ sẽ thay đổi theo các ứng dụng khác nhau. Cấu trúc ZnO dạng dây nano (nanowire), dạng ống nano (nanotube), dạng đầu bút chì (nanopencil), dạng thanh (nanorod) được coi như cấu trúc không gian một chiều. Nếu được sắp xếp theo một trật tự xác định thì nó trở thành photonics 1 chiều (photonic 1D).

1.3.2. Tính chất điện của ZnO nano cấu trúc 1D

Trong cấu trúc một chiều, dòng điện tử chỉ di chuyển một chiều theo chiều mở rộng của ZnO. Tuy rằng độ dẫn điện của vật liệu phụ thuộc vào nồng độ hạt tải và độ linh động, nhưng giả sử nồng độ hạt tải và độ linh động là không đổi với mọi hình thái khác nhau của cấu trúc ZnO, thì độ dẫn điện phụ thuộc vào hình thái của vật liệu. Đối với vật liệu một chiều thì điện tử tự do được sinh ra trong quá trình hấp thụ ánh sáng sẽ di chuyển một chiều theo chiều mở rộng, nên mất mát năng lượng của điện tử bị hạn chế. Điều này sẽ làm cho vật liệu có hiệu suất lượng tử cao so với vật liệu hai hay ba chiều. Vì thế, ZnO nano cấu trúc 1D thường được làm hiệu ứng dẫn trong pin mặt trời hay trong LED dị thể. Các thanh ZnO sẽ đan xen tạo thành ma trận truyền dẫn trong hỗn hợp hữu cơ.

Trong phạm vi một chiều, phân bố trạng thái liên tục. Tuy nhiên, sự phân bố các chiều còn lại có tính gián đoạn, bởi vì dọc theo trục y , z chỉ tồn tại các giá trị năng lượng gián đoạn. Trong hệ này, các hạt tải điện có thể chuyển động chỉ theo một chiều và chiếm các trạng thái lượng tử hóa ở hai chiều còn lại, chính sự hạn chế chuyển động của điện tử dẫn đến việc thay đổi cấu trúc vùng năng lượng. Theo trục y và z , năng lượng bị lượng tử hóa và được tính theo công thức:

$$E_y = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_y \pi}{d_y} \right)^2 \quad (1.2)$$

$$E_z = \frac{\hbar^2}{2m^*} \left(\frac{n_z \pi}{d_z} \right)^2 \quad (1.3)$$

Trong đó: d_y , d_z và n_y , n_z là kích thước số lượng tử theo các chiều y , z , m^* là khối lượng hiệu dụng.

Còn theo chiều x , do chiều này không bị hạn chế, chuyển động của điện tử theo hàm sóng tuần hoàn và phổ năng lượng sẽ giống như trong vật rắn ở dạng khối:

$$E_x = \frac{\hbar^2}{2m^*} k_x^2 \quad (1.4)$$

Với $k_x = \frac{2\pi}{\lambda}$ là vector sóng theo trục x .

Và phổ năng lượng của điện tử sẽ là: $E_n = E_x + E_y + E_z$. Như vậy, sự thay đổi kích thước sẽ dẫn đến việc thay đổi mạnh phổ năng lượng của vật liệu, và dẫn đến việc thay đổi các tính chất điện, quang.

1.4. Ứng dụng

ZnO được ứng dụng nhiều trong thiết bị phát xạ UV, pin mặt trời, thiết bị sóng âm khối, thiết bị sóng âm bề mặt... ZnO một chiều có nhiều ứng dụng: dây nano lưu trữ điện năng, dây nano ứng dụng trong cảm biến UV, sợi nano ứng dụng trong cảm biến hydro, sợi nano dùng làm cảm biến PH, sợi nano ứng dụng trong FET và MOSFET ^[2], sợi nano trong chế tạo LED chuyển tiếp p-n, nanobelt dùng làm cantilever, nanobelt ứng dụng trong diod áp điện cho hiệu suất cao. Đặc biệt với ZnO nanorod còn được ứng dụng làm vật liệu thúc đẩy quá trình truyền điện tử trong pin mặt trời thế hệ thứ tư (pin mặt trời lai hóa vô cơ – hữu cơ)^[14].

1.5. Tình hình nghiên cứu

1.5.1. Một số phương pháp chế tạo ZnO nano có cấu trúc 1D

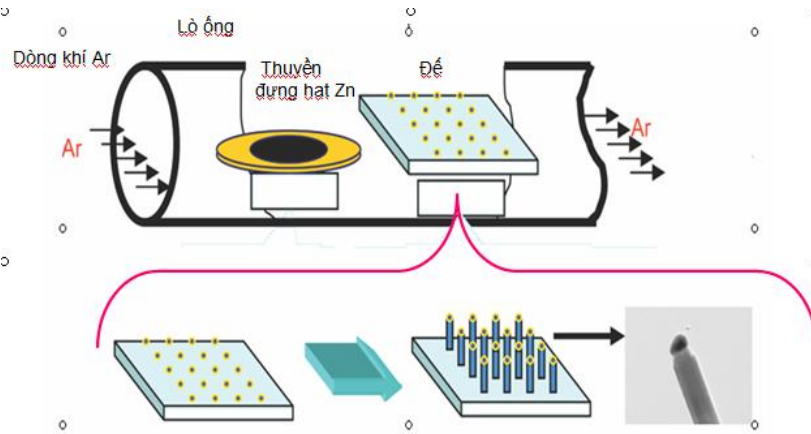
1.5.1.1. Phương pháp thủy nhiệt ^{[26][17]}

Nhiều nhóm nghiên cứu đã phát triển thành công cấu trúc nano ZnO 1 chiều, có định hướng tốt bằng phương pháp dung dịch. Andres – Verges và cộng sự ghi nhận rằng phương pháp này được sử dụng lần đầu tiên vào năm 1990. Hơn 10 năm sau, Vayssieres sử dụng phương pháp này để phát triển thanh nano trên đế Si và thủy tinh dẫn. Trong phương pháp này, đế nền thường được phủ lớp mầm ZnO nhằm giúp cho sự phát triển có định hướng của cấu trúc nano ZnO. Dung dịch được sử dụng trong phương pháp thủy nhiệt thường được tạo thành từ tiền chất muối kẽm được hòa tan trong dung môi nước hoặc là dung môi hữu cơ. Bên cạnh đó, người ta còn có thể sử dụng các amin để tạo môi trường pH thích hợp giúp quá trình tạo thanh nano ZnO thuận lợi hơn.

Nhóm tác giả Olsongkram và Chamninok đã chế tạo thành công ZnO cấu trúc thanh/ sợi nano bằng phương pháp thủy nhiệt dựa trên tiền chất kẽm nitrat và HMTA trong dung môi là nước. Kết quả cho thấy, nhiệt độ của phản ứng đã đóng một vai trò quan trọng trong việc hình thành thanh nano ZnO. Các kết quả phân tích cũng cho thấy nhóm đã tạo được thanh nano ZnO phát triển ưu tiên mặt (002).

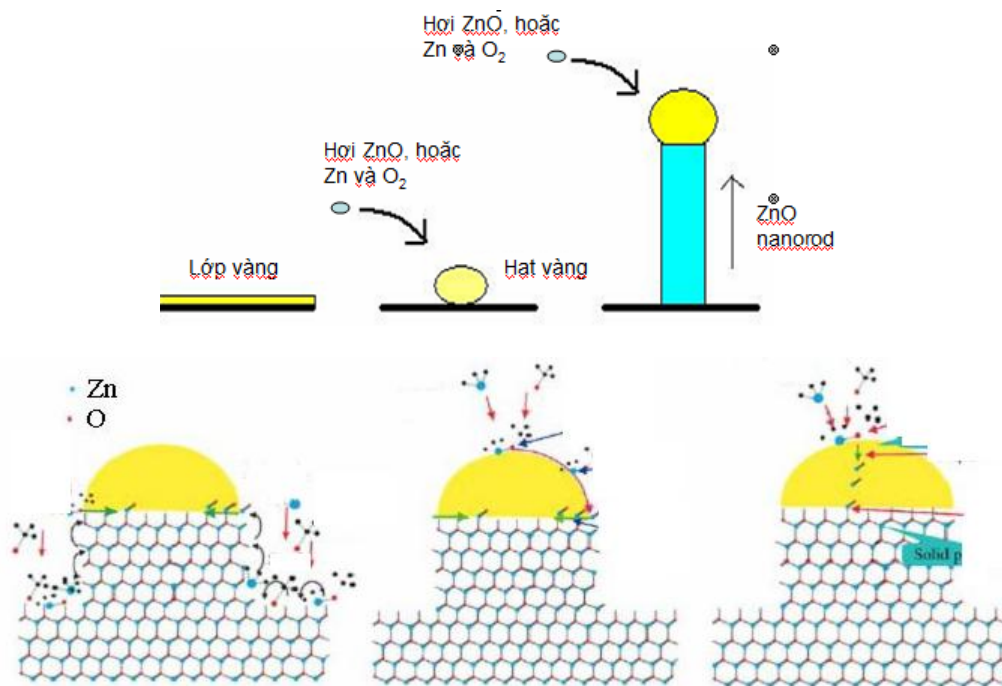
1.5.1.2. Phương pháp VLS (Vapor- liquid- solid)^[24]

VLS là phương pháp chuyển vật liệu từ thể rắn sang thể lỏng và thể khí (hơi) thông qua các phản ứng hóa học sẽ hình thành vật liệu lắng đọng trên đế. Đây là phương pháp được sử dụng nhiều trên thế giới, có thể điều khiển được kích thước của các thanh (về chiều dài và đường kính), và cho những kết quả rất tốt về tính chất và hình thái của vật liệu.



Hình 1.6. Nguyên tắc và cấu tạo hệ VLS

Đây là phương pháp chuyển vật liệu từ thể rắn sang thể lỏng và khí (hơi), sau đó sẽ xảy ra các phản ứng hóa học trước khi lắng đọng trên đế. Vật liệu nguồn là hạt Zn hoặc ZnO sẽ được để trong thuyền thạch anh và được nâng nhiệt đến khi hóa hơi, sục khí Ar vào để mang hơi Zn hoặc ZnO vào trong bề mặt đế, nếu nguồn là Zn thì phải sục thêm khí oxi vào để tạo ra phản ứng với Zn. Đế thường được phủ một lớp vàng hoặc niken và được nâng nhiệt lên cao để hóa lỏng và hình thành lên những hạt vàng (hoặc niken). Chính các hạt này làm vai trò xúc tác để xảy ra phản ứng với hơi ZnO và hình thành lên thanh nano ZnO.



Hình 1.7. Quá trình hình thành thanh nano ZnO trong VLS

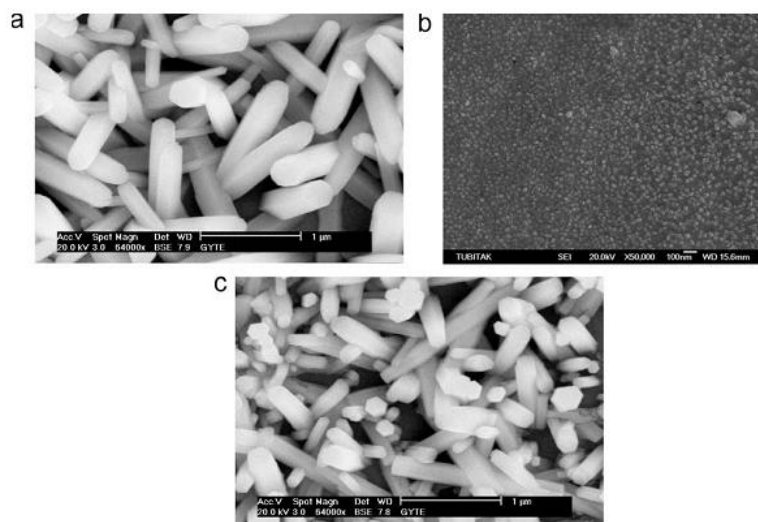
Phương pháp này cho thấy các thanh nano ZnO có tính định hướng tốt. Tuy nhiên, phương pháp này rất phức tạp, tốn kém, đòi hỏi nhiều kỹ thuật, nhiều công đoạn, đặc biệt dễ phải chịu nhiệt tốt (chỉ có một số dễ chịu nhiệt cao như thạch anh).

1.5.2. Một số kết quả của các nhóm nghiên cứu khác

Hiện nay, việc nghiên cứu và chế tạo ZnO nano có cấu trúc 1D đã và đang nghiên cứu rất nhiều trên thế giới, cụ thể người ta đã bắt đầu nghiên cứu từ rất lâu với rất nhiều công trình đã được đăng, tuy nhiên kết quả vẫn chưa tốt dù họ đã sử dụng rất nhiều phương pháp khác nhau như : thủy nhiệt, solgel, CVD, PVD...^[11] Mỗi phương pháp đều có ưu điểm và nhược điểm riêng, quan trọng hơn là tùy vào mục đích sử dụng khác nhau, người ta sẽ chọn phương pháp chế tạo phù hợp nhất. Như đã đề cập trong phần giới thiệu, trong phạm vi luận văn, tác giả sẽ tổng hợp thanh nano ZnO với phương pháp điện hóa, đây là phương pháp đã được biết đến từ rất lâu nhưng để ứng dụng nó vào việc chế tạo vật liệu có cấu trúc 1D thì chỉ mới bắt đầu nghiên cứu từ năm gần đây. Ở Việt Nam, việc nghiên cứu cấu trúc 1D (thanh nano ZnO) chỉ mới bắt đầu từ năm 2009, một số nhóm nghiên cứu tại Khoa Vật lý-Trường Đại học Khoa học Tự nhiên Hà Nội, Khoa Khoa học Vật liệu-Trường Đại học Khoa học Tự nhiên TP. HCM nhưng chủ yếu đều sử dụng phương pháp thủy nhiệt.

Một số kết quả của các nhóm nghiên cứu đã đạt được:

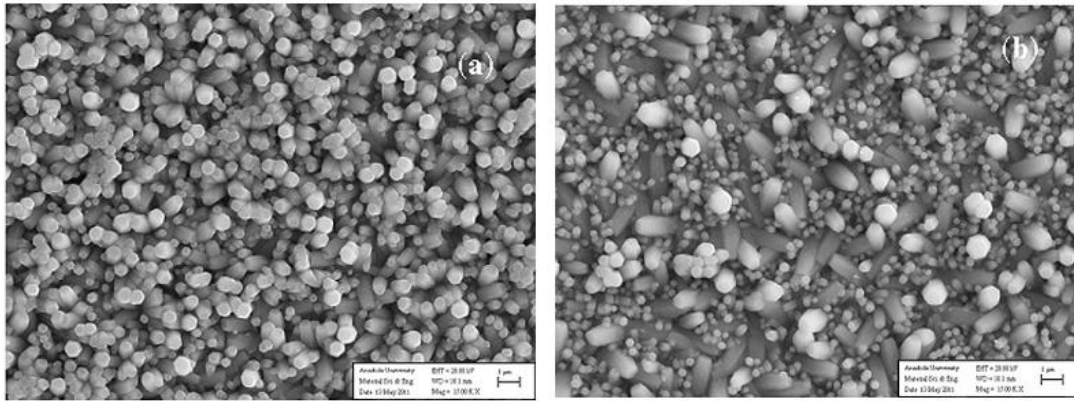
- ❖ Nhóm tác giả do Yakup Hames đứng đầu đã chế tạo các thanh ZnO bằng phương pháp điện hóa.^[8]
- ❖ Nhóm nghiên cứu của Orhan sử dụng phương pháp điện hóa để điều khiển kích thước các thanh.^[19]



Hình 1.8. Ảnh SEM về thanh nano ZnO của Hames và cộng sự

a) Thanh nano ZnO phát triển trên đế ITO; b) Lớp màng ZnO;

c) Thanh nano ZnO phát triển trên lớp màng

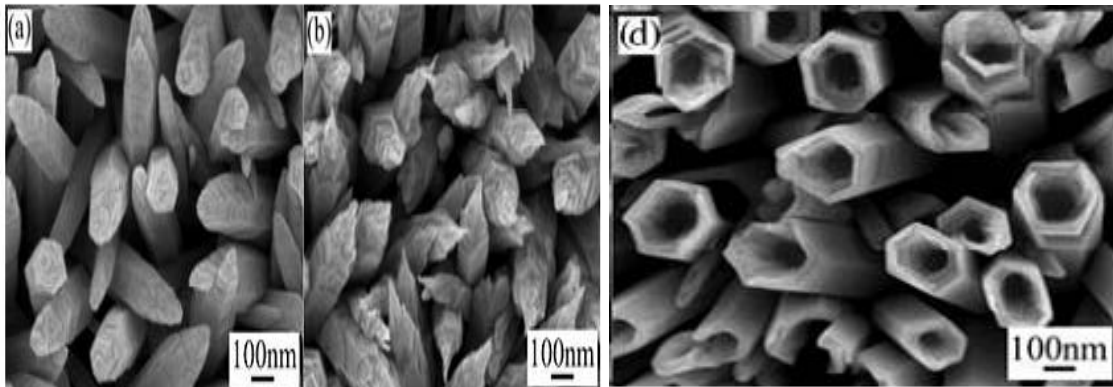


Hình 1.9. Ảnh SEM về thanh nano ZnO của Orhan và cộng sự

a) Thanh ZnO không có lớp mầm; b) Thanh nano ZnO có lớp mầm

Qua kết quả phân tích ảnh SEM, có thể thấy nghiên cứu của Hames và nghiên cứu của Orhan đã tạo ra được ZnO có cấu trúc thanh bằng phương pháp điện hóa, tuy nhiên, các thanh mọc không định hướng và không đều, kích thước các thanh còn rất lớn, cụ thể chiều dài hơn $1\mu\text{m}$ và đường kính khoảng 100-200 nm.

- ❖ Nhóm tác giả Guanghai Li and Hongqiang Wang [25] đã sử dụng dung dịch NH_3 để ăn mòn thanh nano ZnO, và tạo được ZnO có cấu trúc dạng ống nano



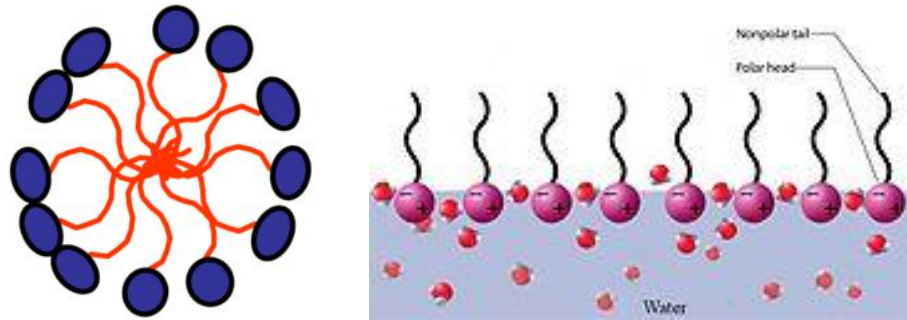
Hình 1.10. Ảnh SEM về ống nano ZnO của nhóm tác giả Guanghai và cộng sự

Qua kết quả trên ta thấy rằng, nhóm tác giả đã chế tạo thành công cấu trúc ống nano ZnO, tuy nhiên lượng NH_3 được sử dụng nhiều vì vậy bề mặt xung quanh các rod bị ăn mòn nên không giữ được cấu trúc lục lăng, và các ống định hướng vẫn chưa tốt.

1.6. Chất hoạt động bề mặt:

1.6.1 Giới thiệu:

Chất hoạt động bề mặt (tiếng Anh: Surfactant, Surface active agent) đó là một chất làm ướt có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt của một chất lỏng. Là chất mà phân tử của nó phân cực: một đầu ưa nước và một đuôi kỵ nước.



Hình 1.11. Hình vẽ mô phỏng chất hoạt động bề mặt

Chất hoạt động bề mặt (HĐBM) được dùng để làm giảm sức căng bề mặt của một chất lỏng. Nếu có nhiều hơn hai chất lỏng không hòa tan thì chất hoạt hóa bề mặt làm tăng diện tích tiếp xúc giữa hai chất lỏng đó. Khi hòa chất hoạt hóa bề mặt vào trong một chất lỏng thì các phân tử của chất hoạt hóa bề mặt có xu hướng tạo đám (micelle), nồng độ mà tại đó các phân tử bắt đầu tạo đám được gọi là nồng độ tạo đám tới hạn. Nếu chất lỏng là nước thì các phân tử sẽ chụm đuôi kỵ nước lại với nhau và quay đầu ưa nước ra tạo nên những hình dạng khác nhau như hình cầu (0 chiều), hình trụ (1 chiều), màng (2 chiều).

1.6.2. Phân loại chất HĐBM

Tùy theo tính chất mà chất hoạt hóa bề mặt được phân theo các loại khác nhau. Nếu xem theo tính chất điện của đầu phân cực của phân tử chất hoạt hóa bề mặt thì có thể phân chúng thành các loại sau:

Chất hoạt động bề mặt ion: khi bị phân cực thì đầu phân cực bị ion hóa.

- Chất HĐBM dương: khi bị phân cực thì đầu phân cực mang điện dương, ví dụ: Cetyl trimetylaminôni bromua (CTAB).
- Chất HĐBM âm: khi bị phân cực thì đầu phân cực mang điện âm, ví dụ: Xà phòng, Natri laureth sulfat, hay natri lauryl ete sulfat (SLES)

Chất HĐBM không ion: đầu phân cực không bị ion hóa, ví dụ: Anky poly(êtylen ôxít).

Chất HĐBM lưỡng cực: khi bị phân cực thì đầu phân cực có thể mang điện âm hoặc mang điện dương tùy vào pH của dung môi, ví dụ: Dodecyl dimetylamin ôxít, Dodecyl betain, Dodecyl dimetylamin ôxít, Cocamidopropyl betain, Coco amphot glycinate.

1.6.3. Ứng dụng của chất HĐBM

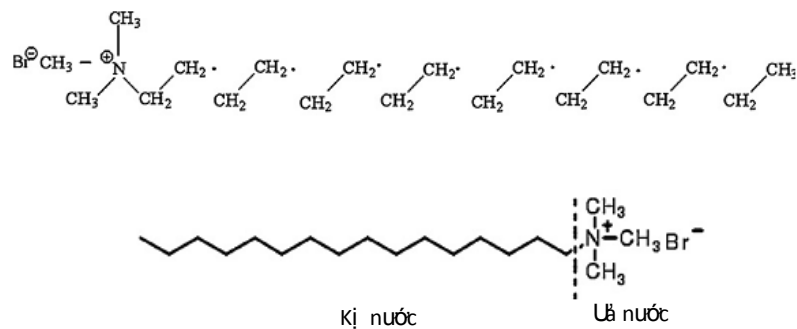
Chất hoạt hóa bề mặt ứng dụng rất nhiều trong đời sống hàng ngày. Ứng dụng phổ biến nhất là bột giặt, sơn, nhuộm.

Ngoài ra những ứng dụng trong các lĩnh vực khác như:

- Trong công nghiệp dệt nhuộm: Chất làm mềm cho vải sợi, chất trợ nhuộm
- Trong công nghiệp thực phẩm: Chất nhũ hóa cho bánh kẹo, bơ sữa và đồ hộp
- Trong công nghiệp mỹ phẩm: Chất tẩy rửa, nhũ hóa, chất tạo bọt
- Trong ngành in: Chất trợ ngấm và phân tán mực in
- Trong nông nghiệp: Chất để gia công thuốc bảo vệ thực vật,
- Trong xây dựng: Dùng để nhũ hóa nhựa đường, tăng cường độ đóng rắn của bê tông
- Trong dầu khí: Chất nhũ hóa dung dịch khoan
- Trong công nghiệp khoáng sản: Làm thuốc tập hợp, chất nhũ hóa, chất tạo bọt để làm giàu khoáng sản

1.6.4. Chất hoạt động bề mặt CTAB (cetyltrimethylammonium bromide)

CTAB có công thức phân tử là $((C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$, CTAB là một chất hoạt động bề mặt dương. Khi CTAB được hòa tan trong nước hoặc ethanol, nó sẽ trở thành ion CTA⁺ và Br⁻, là chất sát trùng mạnh mẽ chống lại các vi khuẩn và nấm, được sử dụng rộng rãi trong việc tổng hợp các hạt nano (Vàng, bạc...), dây nano, thanh nano, ống nano...



Hình 1.12. Công thức và cấu trúc đầu kị nước và đầu ưa nước của CTAB

1.7. Pin mặt trời (PMT)

1.7.1. Lịch sử phát triển

✓ Năm 1839, nhà vật lý người Pháp - Becquerel lần đầu tiên phát hiện ra hiệu ứng quang điện khi làm thí nghiệm về cặp điện cực rắn – dung dịch. Ông phát hiện khi chiếu ánh sáng vào cặp điện cực này sẽ sinh ra một điện thế.

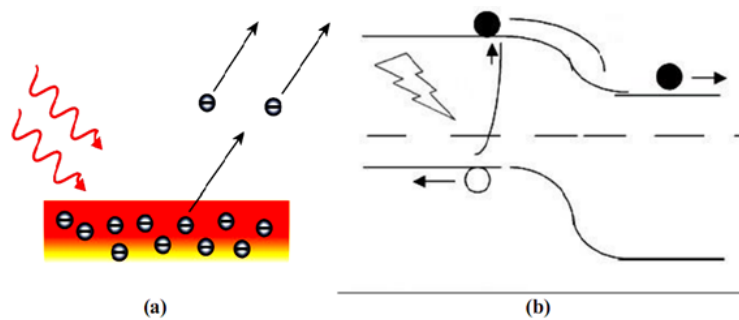
✓ Năm 1883, Charles Fritts chế tạo PMT đầu tiên bằng cách phủ một lớp rất mỏng kim loại vàng lên bán dẫn selen, PMT này hoạt động dựa vào chuyển tiếp kim loại – bán dẫn và có hiệu suất khoảng 1%.

✓ Năm 1905, Albert Einstein giải thích được hiệu ứng quang điện, ông đã đoạt giải Nobel Vật lý năm 1921 về công trình này. Công trình này đã mở màn cho hàng loạt nghiên cứu về hiệu ứng quang điện và lượng tử.

- ✓ Năm 1946, Russell Ohl phát minh ra PMT chuyển tiếp hai lớp bán dẫn đầu tiên.
- ✓ Năm 1954, PMT Silic được chế tạo có hiệu suất khoảng 6%. Nhìn chung việc nghiên cứu và công nghệ chế tạo PMT cho đến nay đã có những bước phát triển to lớn. Bằng chứng là hiện nay PMT đã được chế tạo trên nhiều loại vật liệu khác nhau cả vô cơ lẫn hữu cơ (như GaAs, CdS/CdTe, polyme dẫn...). Hiệu suất của pin đã đạt đến con số hơn 30%.
- ✓ Cho đến nay (năm 2012) hiệu suất của pin đã đạt được 43%, và giá thành cũng đang ngày một giảm xuống. Tuy vậy chi phí cho việc sử dụng năng lượng từ PMT vẫn còn cao hơn nhiều so với những nguồn năng lượng khác. Điều này làm cho PMT vẫn chưa được sử dụng rộng rãi trong đời sống hằng ngày.

1.7.2. Nguyên lý hoạt động chung

Pin mặt trời (PMT) là một hay một hệ thiết bị, được thiết kế để chuyển đổi quang năng (ánh sáng chiếu vào) thành điện năng một cách trực tiếp. Nền tảng của PMT là các tế bào mặt trời (SC) hoạt động dựa trên hiệu ứng quang điện trong. Điều này có nghĩa là SC là hạt nhân cấu tạo và quyết định tính chất của PMT.



Hình 1.13. Hiệu ứng quang điện

(a) hiệu ứng quang điện ngoài, (b) hiệu ứng quang điện trong.

Hiệu ứng quang điện là hiện tượng các electron bị bứt khỏi bề mặt vật liệu (thường là kim loại) sau khi nhận năng lượng bức xạ điện từ có tần số lớn hơn tần số ngưỡng của vật liệu đó. Các electron thoát ra được gọi là các electron quang điện. Hiệu ứng này thường được gọi là hiệu ứng quang điện ngoài để phân biệt với hiệu ứng quang dẫn (hiệu ứng quang điện trong). Hiệu ứng quang điện ngoài được ứng dụng tạo ra tia X, tia gama...

Hiệu ứng quang dẫn (quang điện trong) là hiện tượng thường xảy ra với các vật liệu bán dẫn, khi bức xạ điện từ có tần số lớn hơn tần số ngưỡng của vật liệu và có các photon có năng lượng lớn hơn (hoặc bằng) độ rộng vùng cấm của vật liệu chiếu vào làm kích thích các electron chuyển từ vùng hóa trị lên vùng dẫn và làm thay đổi tính chất điện của vật liệu đó. Hiệu ứng này ứng dụng để chế tạo PMT, phototransistor, photodiode...

1.7.3. Phân loại pin mặt trời

Dựa vào lịch sử phát triển và cấu tạo của các loại PMT, người ta phân thành 4 thế hệ:

Bảng 1.2. Các thế hệ pin mặt trời

Thế hệ 1	Thế hệ 2	Thế hệ 3	Thế hệ 4
<ul style="list-style-type: none"> Silic đơn tinh thể (c-Si) 	<ul style="list-style-type: none"> Silic vô định hình (a-Si) Silic đa tinh thể (poly-Si) Cadmium telluride (CdTe) 	<ul style="list-style-type: none"> Pin mặt trời tinh thể nano (nanocrystal solar cell) Photoelectronchemical cell (PEC) Pin hữu cơ (polymer solar cell) Dye sensitized solar cell (DSSC) 	<ul style="list-style-type: none"> Pin mặt trời lai vô cơ – hữu cơ được chế tạo từ vật liệu nano tinh thể phủ trên ma trận nhựa nền

1.7.4. Hiệu suất của các thế hệ pin mặt trời

1.7.4.1. Pin mặt trời thế hệ thứ nhất

PMT dạng khối, đơn tinh thể silic (còn gọi là PMT kiểu truyền thống) được chế tạo từ wafer silic, loại PMT này có hiệu suất rất cao, tuy nhiên giá thành rất đắt, khó lắp đặt, kích thước nhỏ.

1.7.4.2. Pin mặt trời thế hệ thứ hai

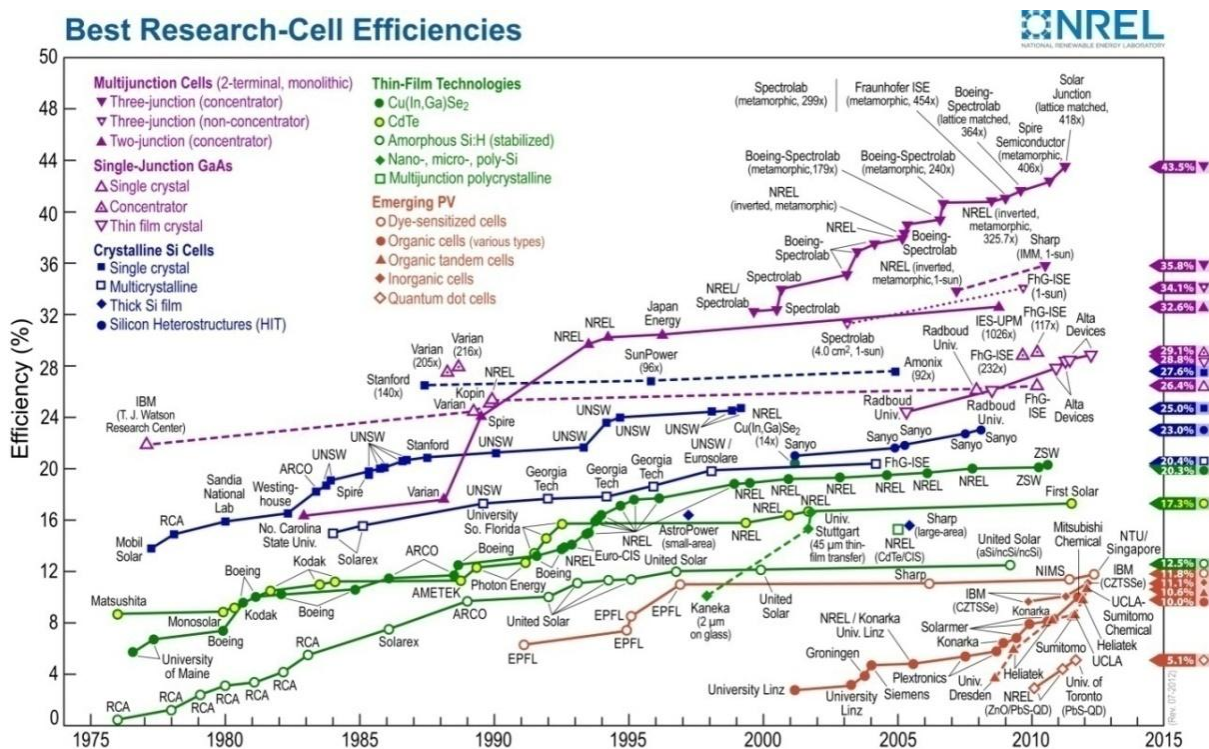
PMT được chế tạo theo công nghệ màng mỏng, các loại vật liệu tạo thành phong phú hơn như silic đa tinh thể, vô định hình, CdTe (cadmium telurit), các hợp kim của CIGS (gồm đồng, indium, galium và selen) và các loại bán dẫn màng mỏng khác. PMT thế hệ này có hiệu suất không cao bằng thế hệ đầu tiên nhưng giá thành rẻ hơn, diện tích phơi sáng lớn hơn, gọn nhẹ hơn, có thể tích hợp nhiều chức năng hơn.

1.7.4.3. Pin mặt trời thế hệ thứ ba

PMT dạng nano tinh thể (nanocrystal solar cell), pin quang-điện-hóa (photoelectronchemical cell – PEC), PMT có thành phần hữu cơ như PMT nhuộm (Dye sensitized solar cell - DSSC), PMT polymer. Ưu điểm lớn nhất của PMT thế hệ này là giá thành rẻ hơn hẳn hai thế hệ trước, việc lắp đặt và vận chuyển rất dễ dàng, kích thước và hình dạng của hệ rất phong phú và có thể tùy chỉnh theo nhu cầu sử dụng, tuy nhiên hiệu suất thường không cao và quá trình chế tạo có thể gây ô nhiễm môi trường.

1.7.4.4. Thế hệ pin mặt trời thứ tư

PMT lai vô cơ – hữu cơ được chế tạo từ vật liệu nano tinh thể phủ trên ma trận nhựa nền. Thế hệ PMT này cải thiện được hiệu suất so với PMT thế hệ thứ ba và thân thiện với môi trường hơn. PMT thế hệ thứ tư đang là hướng nghiên cứu được chú trọng hiện nay ở các nước phát triển.



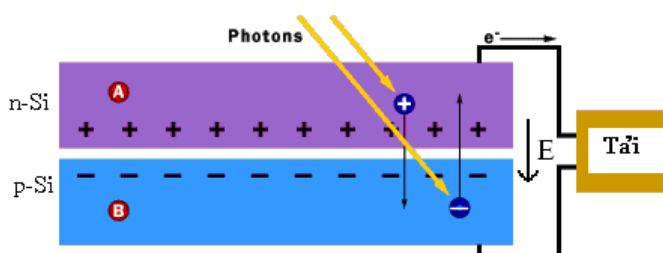
Hình 1.14. Biểu đồ tổng hợp hiệu suất của các thể hệ pin mặt trời (theo The National Renewable Energy Laboratory_NREL – Mỹ)

1.7.5. Nguyên tắc hoạt động của pin mặt trời đơn giản

1.7.5.1. Nguyên lý hoạt động của PMT truyền thống tiếp xúc p-n

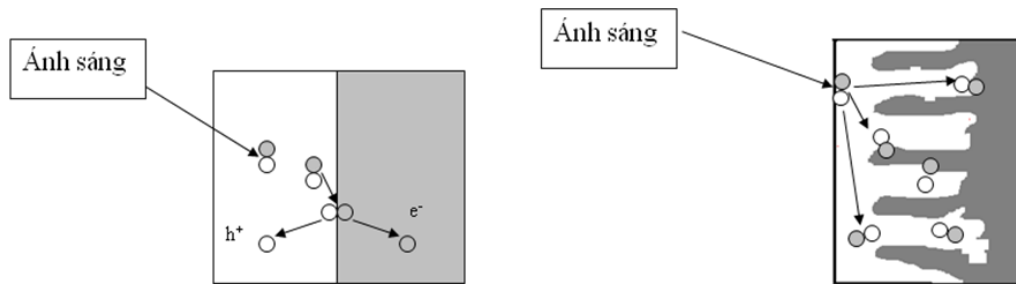
Các loại PMT dựa trên mối nối p-n hoạt động chung theo 1 nguyên lý:

Lớp tiếp giáp giữa hai loại bán dẫn p và n gọi là lớp chuyển tiếp p-n. Ở chỗ tiếp xúc này ít điện tử khuếch tán từ n sang p và lấp vào lỗ trống ở đó tạo ra vùng nghèo điện tích và hiệu thế tiếp xúc (điện trường nội). Hiệu thế này không tạo ra dòng điện được. Khi chiếu sáng, photon kích thích làm cho điện tử đang liên kết với nguyên tử bật ra, để lại lỗ trống (gọi là photon đến tạo cặp điện tử- lỗ trống). Nếu điện tử- lỗ trống sinh ra ở chỗ tiếp xúc p-n thì hiệu thế tiếp xúc đẩy điện tử về n và đẩy lỗ trống về p. Nhưng cơ bản là điện tử nhảy từ vùng hóa trị lên vùng dẫn, có thể chuyển động tự do. Nối ra mạch ngoài ta thu được dòng điện.



Hình 1.15. Sự tạo thành dòng điện trong mạch ngoài khi có chiếu sáng đối với PMT tiếp xúc p-n

1.7.5.2. Nguyên lý hoạt động của PMT hữu cơ loại donor- acceptor



Hình 1.16. Quá trình phân ly exciton đối với PMT loại donor-acceptor

Khi chiếu sáng, chất donor hấp thụ ánh sáng mặt trời. Điện tử Pi tự do chuyển lên trạng thái kích thích tạo thành exciton Pi^* . Những exciton này chuyển động tự do khếch tán đến biên của chất acceptor. Cặp điện tử-lỗ trống phân ly. Điện tử chuyển động về hướng có ái lực điện tử mạnh (phần chất acceptor), còn lỗ trống chuyển động về hướng ngược lại (phần chất donor). Quá trình điện tử và lỗ trống chuyển động về 2 cực tạo thành dòng điện.

Nguyên tắc hoạt động chung của PMT có thể khác nhau tùy loại và ứng dụng, tuy nhiên phải đảm bảo thực hiện hai giai đoạn chính:

- ✓ Hấp thụ photon ánh sáng kích thích và chuyển thành cặp điện tử - lỗ trống chưa tái hợp (hay exciton).
- ✓ Phân tách cặp điện tử - lỗ trống và chuyển các điện tích này về các điện cực tương ứng và dẫn ra mạch ngoài.

1.7.6. Cấu tạo hệ pin mặt trời thế hệ thứ 4: pin mặt trời lai hóa

Cấu tạo 1 hệ pin mặt trời lai hóa gồm có:

- **Màng ITO**

Lớp điện cực gồm 2 loại điện cực cathode và anode. Vật liệu thường dùng làm anode thường là các màng kim loại như nhôm, đồng, kẽm, bạc hoặc màng ZnO. Vì cần có độ truyền qua cao nên vật liệu dùng làm cathode thường là các màng dẫn điện trong suốt như ITO, TCO hoặc màng ZnO. Pin mặt trời hữu cơ hoạt động dựa trên sự chênh lệch về công thoát của hai điện cực để thúc đẩy quá trình phân ly hạt tải, hạn chế sự tái hợp. Thông thường màng ITO được phủ trên đế thủy tinh có độ truyền qua cao (80-90%) trong vùng ánh sáng khả kiến từ 359nm -700nm. Màng ITO là màng Oxit Indium pha tạp thiếc, có công thức tổng quát $In_{2-x}Sn_xO_{3-2x}$, đóng vai trò bán dẫn loại n, có độ rộng vùng cấm lớn $E_g = 3.7\text{eV}$. ITO còn phản xạ mạnh với ánh sáng hồng ngoại từ 80-90% ở bước sóng trên 2micromet.

Màng ITO đã được nghiên cứu từ rất lâu và cho đến nay vẫn được xem là vật liệu tốt nhất cả về tính chất quang, tính chất điện và độ bền cơ hóa nên vẫn được sử dụng rộng rãi trong nhiều ứng dụng.

- **Lớp ZnO cấu trúc 1D (thanh nano):** Các thanh nano ZnO có độ bám dính tốt được đâm xuyên vào trong vật liệu hữu cơ và đóng vai trò là kênh dẫn điện tích trong cấu trúc PMT lai hóa này, cơ chế dẫn và tính chất của thanh nano ZnO được trình bày rõ ở trên.

- **Vật liệu hữu cơ:** Lớp polymer- fullerene gồm P3HT:PCBM hấp thụ mạnh ánh sáng mặt trời. PCBM là dẫn xuất của fullerene có độ linh động của lỗ trống cao, đóng vai trò nhận điện tử trong các tế bào hữu cơ. P3HT là một polymer dẫn thuộc họ polythiophen, có cấu tạo là liên kết giữa các nguyên tử cacbon tạo thành khung cacbon có các liên kết đôi- đơn xen kẽ, hình thành các liên kết π chạy dọc theo khung cacbon. Liên kết pi được lấp đầy được gọi là orbital phân tử bị chiếm cao nhất (HOMO), và dải π^* trống được gọi là orbital phân tử không bị chiếm thấp nhất (LUMO). Hệ thống liên kết pi này khi bị kích thích bằng cách chiếu sáng thì điện tử sẽ nhảy từ mức HOMO lên mức LUMO và cung cấp hạt tải cho mạch.

- **Kim loại:** kim loại là điện cực ngoài cùng của cấu trúc PMT, chúng có khả năng dẫn điện rất tốt vì thế được dùng làm điện cực. Đặc điểm quan trọng của kim loại được làm trong cấu trúc PMT lai hóa là mức năng lượng (công thoát) chênh lệch với mức năng lượng (công thoát) của vật liệu ITO để tạo nên chênh lệch thế, nhằm tạo ra dòng bên ngoài trong PMT, vì thế điện cực ngoài có thể được sử dụng như: Al, Ag, Au.

1.7.6.1. Giới thiệu về polymer dẫn

Polymer, trong từ ngữ thông thường còn được gọi là nhựa, chất dẻo hay plastic. Polymer có tên khoa học là “chất trùng hợp” và còn được gọi theo từ Hán Việt là “cao phân tử”. Polymer hiện hữu khắp nơi xung quanh ta. Polymer là những mạch phân tử gồm hàng nghìn, hàng chục nghìn phân tử đơn vị kết hợp lại giống như những mắc xích, mỗi phân tử đơn vị là một mắc xích. Cao su, cellulose trong thân cây, protein trong sinh vật, thực vật là những polymer thiên nhiên. Một đặc tính quan trọng của polymer là không dẫn điện, ví dụ như: poly(vinylchloride)(PVC), PE là vật liệu được dùng để bọc lõi dây điện, và rất nhiều polymer khác được sử dụng vì tính chất cách điện của nó. Để làm cho các polymer này có nhiều ứng dụng hơn nữa nên các nhà khoa học đã tổng hợp và làm cho các loại polymer dẫn điện kể từ hơn 30 năm trước. Năm 2000, Hàn Lâm Viện Khoa Học Thụy Điển đã trao giải Nobel Hóa học cho Shirakawa, MacDiarmid và Heeger cho sự khám phá và phát triển polymer có khả năng dẫn điện.

Năm 1976 với sự hợp tác của giáo sư Alan MacDiarmid và Shirakawa, Alan Heeger, phim PA được cho tiếp xúc với khí iodine (I_2). Khí iodine được hấp thụ vào PA dưới dạng ion làm tăng độ dẫn điện của PA đến 1 tỷ lần. Quá trình tiếp xúc với iodine gọi là dopping và iodine là dopant của PA. Vì thế PA từ trạng thái cách điện trở thành dẫn điện và polymer dẫn điện ra đời. Những thuật ngữ “dopant” và “doping” được vay mượn từ công nghệ chất bán dẫn, mặc dù tính chất của dopant và quá trình

doping của chất bán dẫn và polymer dẫn điện hoàn toàn khác nhau. Doping trong silic là một quá trình vật lý, trong khi “doping” trong polymer dẫn điện xảy ra theo một phản ứng hóa học hay điện hóa. Lượng dopant trong silic chỉ ở vài phần triệu, so với 30-50% lượng dopant trong polymer dẫn điện.

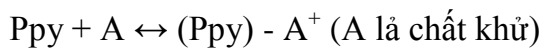
Sự khác biệt giữa chất dẫn điện và chất cách điện là một khoảng cách cực kì lớn. Những polymer cách điện tốt như PE, PVC, polystyrene, nylon có độ dẫn điện trong khoảng 10^{-18} S/cm, vì con số này quá nhỏ nên chúng ta xem chúng như là chất cách điện.

1.7.6.2. Cơ chế dẫn điện của polymer dẫn

Không giống như vật liệu vô cơ, polymer không có cấu trúc tinh thể. Hầu hết chúng đều mất trật tự hoặc vô định hình. Chúng không có hạt tải điện để đóng góp vào quá trình dẫn điện. Nhưng hạt tải điện có thể được tạo ra bằng phương pháp hóa học hoặc pha tạp điện hóa. Các hạt tải điện đó là polaron, exciton. Ở điều kiện bình thường, polymer là chất hoàn toàn không dẫn điện. Khi có sự hiện diện của các dopant (các chất oxi hóa hay chất khử), polymer sẽ tham gia một phản ứng trao đổi điện tử đơn giản với dopant.

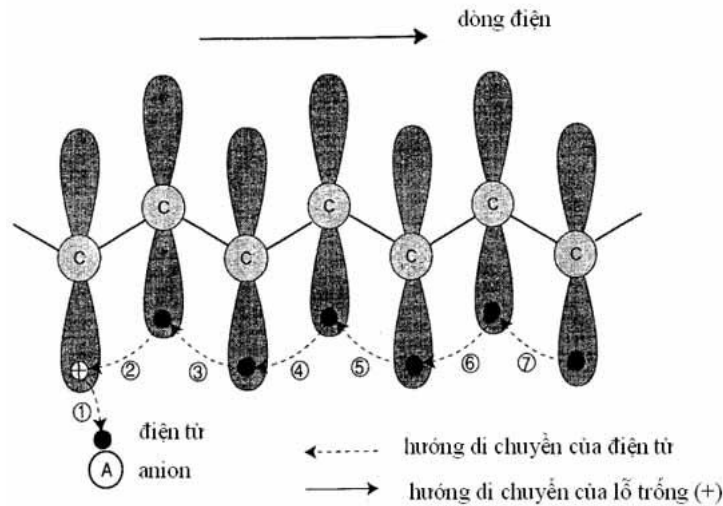
Ví dụ:

Polypyrrole (Ppy) và dopant A:



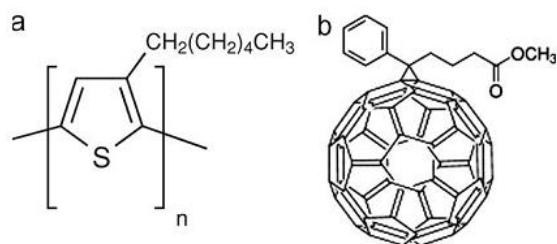
Cơ chế dẫn điện của polymer dẫn điện có thể giải thích một cách định tính như sau:

Khi dopant A nhận một điện tử từ polymer, một lỗ trống (+) xuất hiện. Khi đó một dòng điện được áp đặt vào polymer, điện tử π của nguyên tử C bên cạnh nhảy vào lỗ trống này và cứ tiếp diễn như thế. Sự di chuyển của điện tử chỉ là sự di chuyển ngắn, nhưng nhờ sự di chuyển này thì lỗ trống (+) được di động liên tục dọc theo mạch polymer. Lỗ trống này là một phần polaron hay bipolaron. Sự di động của lỗ trống xác nhận polaron/bipolaron là một thực thể tải điện và là nguyên nhân của sự dẫn điện giống như điện tử trong kim loại. Thực nghiệm cho thấy điện tử của polymer này có thể nhảy sang chiếm cứ lỗ trống của polymer kế cận rồi polymer kế cận khác... Như vậy lỗ trống (+) di động lan tràn khắp tất cả các vật liệu theo hướng của điện áp.



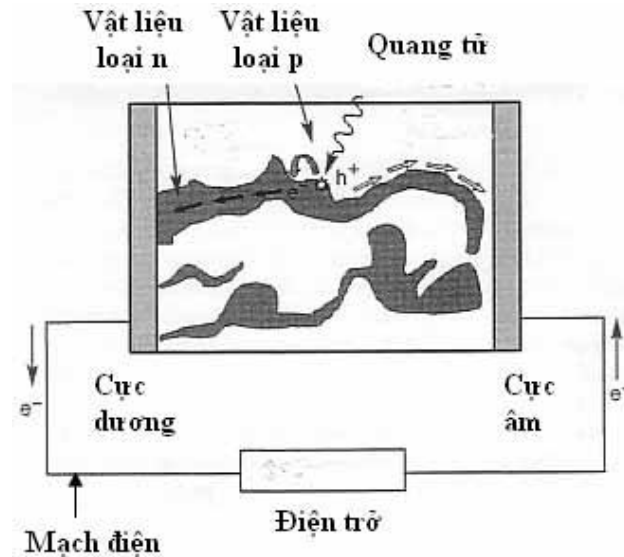
Hình 1.17. Sự chuyển động của điện tử π (1) và lỗ trống

Trong hình 1.17, A lấy đi một điện tử trong nối đôi, tạo nên một lỗ trống (+) và một điện tử đơn lẻ (\bullet). Cặp ($+\bullet$) được gọi là polaron. Các cặp polaron thường cách nhau ba hay bốn đơn vị polymer. Sự hình thành polaron làm thay đổi cấu trúc vòng pyrrole và tạo hai bậc năng lượng mới trong khe dải năng lượng. Chính điều này đã biến polymer từ không dẫn điện thành dẫn điện. Khi A xuất hiện dưới mật độ cao (nồng độ dopant cao), nhiều polaron được tạo ra. Khi hai polaron lại gần nhau, hai điện tử ($\bullet \bullet$) tạo thành một nối π và hai lỗ trống còn lại ($++$) được gọi là bipolaron. Như vậy, khi có dòng điện tác dụng vào polymer này, các điện tử π sẽ nhảy vào các lỗ trống kế cận nó, tức là có sự chuyển dời điện tử dọc theo mạch polymer, polymer dẫn điện. Tương tự như sự dẫn điện của polymer, khi có mặt dopant, các điện tử π khi bị tác động bởi bức xạ quang từ mặt trời sẽ chuyển lên trạng thái kích thích và bức ra khỏi mạng vật liệu (hiệu ứng quang điện), tạo thành cặp exciton. Các exciton chuyển động tự do, chỉ khi đến mặt phân cách của D-A, cặp điện tử - lỗ trống này bị phân ly. Điện tử chuyển về A và các lỗ trống chuyển về D. Khi có sự chênh lệch điện thế ở hai cực, dòng điện xuất hiện trong hệ. Trong hệ pin lai hóa thường sử dụng polymer P3HT và PCBM, với P3HT cung cấp điện tử dưới tác nhân ánh sáng, PCBM đóng vai trò dẫn xuất điện tử ra mạch ngoài.

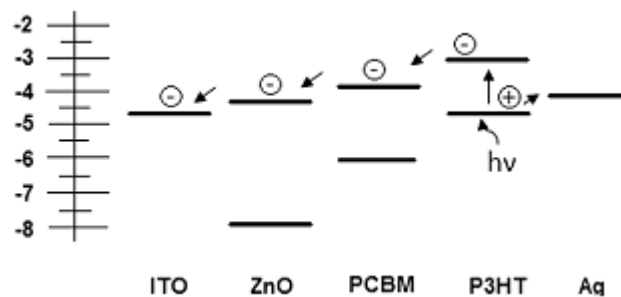


Hình 1.18. Công thức các polymer

(a) P3HT và b) PCBM) [8][31]



Hình 1.19. Cơ chế hoạt động của PMT lai hóa

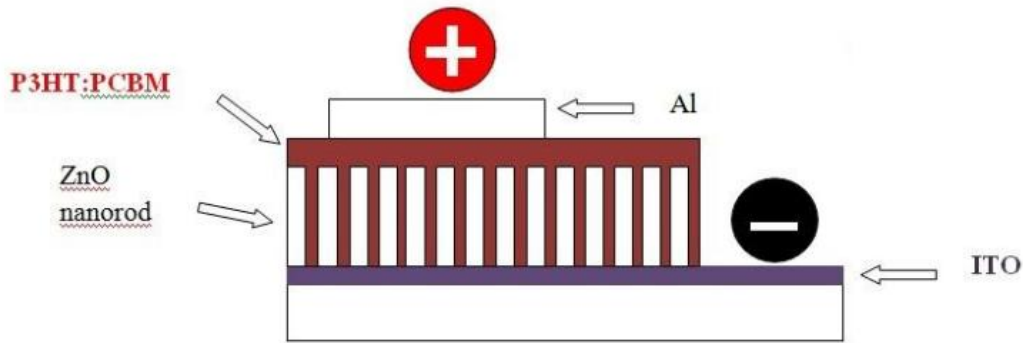


Hình 1.20. Mô hình mức năng lượng và cơ chế chuyển điện tích trong PMT lai hóa^[8]

1.7.7. Nguyên lý hoạt động của pin mặt trời lai hóa

Trong pin mặt trời dùng vật liệu hữu cơ, nguyên tắc chính là sự di chuyển điện tử từ một polymer/phân tử cho điện tử (electron donor) đến một polymer/phân tử nhận điện tử (electron acceptor). Sự di chuyển của điện tử sẽ tạo thành dòng điện. Khó khăn chính của chúng ta là làm cho điện tử có thể di động thoải mái để tạo dòng điện và không bị tái hợp lại với các lỗ trống (+). Các hạt tải điện trong vật liệu hữu cơ là điện tử và lỗ trống còn trong vật liệu hữu cơ là polaron và exciton được truyền từ điện cực này đến điện cực kia bằng cách áp điện trường ngoài. Các hạt tải điện trong vật liệu hữu cơ là bất định xứ, vì thế vùng gần vùng dẫn không thể xảy ra. Nhiệt độ biến thiên làm phonon di chuyển điều khiển hạt tải điện di động trong vật liệu hữu cơ. Phonon giúp đường hầm giữa các trạng thái bất định xứ như hạt tải điện sẽ dịch chuyển và nhảy từ vị trí này sang vị trí khác khi nhiệt độ tăng. Vì các lý do đó mà ZnO dạng thanh được đưa thêm vào để tăng tính bền của pin và quan trọng hơn là tạo ra hướng đồng nhất theo hướng thanh ZnO để di chuyển hạt tải một cách có trật tự. Vì chiều dài

khuếch tán exciton (5-10nm) nên chúng ta cần chế tạo thanh nano ZnO có khoảng cách giữa các thanh là 10nm và chiều dài khoảng 150-200nm để đạt hiệu suất tốt nhất. Lớp màng hữu cơ thông thường sử dụng MDMO-PPV:PCBM lấy chlorobenzene làm dung môi, đạt hiệu suất 2.5 -2.9% trong pin mặt trời hữu cơ. Để tăng hiệu suất lên 5% thì người ta đã sử dụng polymer donor có độ linh động cao như P3HT.



Hình 1.21. Cấu trúc của pin mặt trời lai hóa

Cơ chế hoạt động của pin mặt trời lai hóa với cấu trúc thủy tinh/ITO/ZnO NRs/P3HT:PCBM/Al được mô tả như sau:

Khi ánh sáng mặt trời chiếu vào lớp P3HT, photon có năng lượng thích hợp kích thích một điện tử nhảy từ vùng HOMO lên LUMO để lại lỗ trống trong vùng HOMO. Electron ở vùng HOMO không di chuyển về phía PCBM mà sẽ nhảy qua vùng LUMO (vùng dẫn của ZnO) rồi về ITO, lỗ trống đi về điện cực Al để tạo ra dòng điện. Ở đây ITO sẽ mang điện tích âm còn Al sẽ mang điện tích dương, trái ngược với pin mặt trời hữu cơ.

1.7.8. Hiệu suất hoạt động của pin mặt trời

Các đặc trưng đầu ra về hiệu suất hoạt động của pin mặt trời : thể hở mạch, dòng đoản mạch, hệ số lấp đầy, hiệu suất chuyển đổi năng lượng.

- Giá trị điện thế mà tại đó dòng điện áp vào mạch có giá trị bằng không gọi là thể hở mạch, kí hiệu V_{OC} .
- Giá trị mà dòng điện có trong mạch khi không có bất cứ điện thế nào áp vào gọi là dòng đoản mạch, kí hiệu J_{SC} .
- Hệ số lấp đầy là tỉ số giữa công suất cực đại và tích số của dòng đoản mạch và thể mạch hở, kí hiệu FF. Biểu thức được mô tả:

$$FF = P_{max} / I_{SC} \cdot V_{OC} = I_M \cdot V_M / I_{SC} \cdot V_{OC} \quad (1.5)$$

- Hiệu suất chuyển đổi năng lượng quang thành điện : là tỉ số giữa công suất cực đại và công suất chiếu xạ, kí hiệu : η . Biểu thức mô tả:

$$\eta = \frac{P_{Max}}{P_{light}} \quad (1.6)$$

Để nâng cao hiệu suất của pin mặt trời ta cần chú ý đến các thông số: hệ số lấp đầy, thể hở mạch và dòng đoản mạch.

Bảng 1.3. Các thông số đặc trưng về hoạt động pin mặt trời

Thông số	Kí hiệu	Đơn vị
Thế hở mạch	V_{OC}	V
Dòng đoản mạch	I_{SC}	mA/cm^2
Thế cực đại	V_{max}	V
Dòng cực đại	I_{max}	mA/cm^2
Hệ số lấp đầy	FF	%
Hiệu suất	H	%

**Hình 1.22. Đặc trưng I-V của PMT.**

CHƯƠNG 2: TỔNG QUAN VỀ PHƯƠNG PHÁP CHẾ TẠO VÀ PHÂN TÍCH VẬT LIỆU

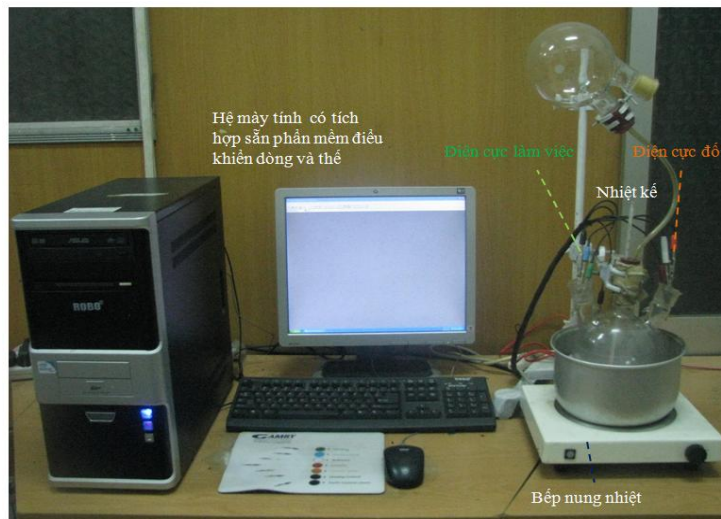
2.1. Phương pháp điện hóa ^[9]

Đây là một trong những phương pháp chế tạo thanh nano ZnO thân thiện với môi trường nhất trong số những phương pháp đã nhắc đến. Bên cạnh đó, phương pháp có những ưu điểm như: chi phí thực hiện rẻ, được tiến hành dễ dàng ở nhiệt độ thấp, áp suất bình thường.

2.1.1. Khái niệm

Điện hóa hay còn gọi là mạ điện, là phương pháp dựa vào quá trình biến đổi hóa học diễn ra trong dung dịch muối chứa ion kim loại dưới tác dụng của dòng điện, dẫn đến phản ứng khử và phản ứng oxi hóa diễn ra trên các điện cực, rồi hình thành lớp kim loại trên điện cực cathode.

2.1.2. Thành phần hệ điện hóa



Hình 2.1 Hệ điện hóa Gamry Intrusment Series G 300™

Một hệ điện hóa gồm các thành phần chính:

- Dung dịch điện phân gồm muối dẫn điện, ion kim loại kết tủa thành lớp, chất đệm, chất phụ gia.
- Cathode dẫn điện (điện cực làm việc, ITO), chính là vật cần được mạ.
- Anode (điện cực đối, Pt) có thể tan hay không tan.
- Bể chứa bằng thép, bằng thủy tinh
- Nguồn điện một chiều (tích hợp sẵn trong hệ máy tính), thường dùng chỉnh lưu.
- Bếp nung nhiệt (với nhiệt độ giới hạn khoảng 100⁰C)

2.1.3. Nguyên lý hoạt động của quá trình điện phân

Khi điện phân dung dịch chất điện li thì tùy trường hợp, dung môi nước của dung dịch có thể tham gia điện phân ở cathode (điện cực âm) hay ở anode (điện cực dương). Nếu nước tham gia điện phân thì xảy ra phản ứng ở cathode, nếu nước khử ion (nước cất khử ion) thì không xảy ra điện phân nước. Khi đó, sẽ xảy ra hai quá trình chính là quá trình phản ứng hóa học trong dung dịch điện li và quá trình động hóa học ở các điện cực.

❖ Ở cathode

Ion kim loại đứng sau nhôm (Al) trong dãy thế điện hóa sẽ bị khử tạo thành kim loại bám vào điện cực cathode^[3]. Ion nào càng đứng sau thì có tính oxi hóa càng mạnh nên càng bị khử trước ở cathode. Chúng có tính oxi hóa mạnh hơn nước nên các ion dương này bị khử trước nước.



Thí dụ: Ion Cu^{2+} về cathode bình điện phân, khi điện phân dung dịch có chứa ion Cu^{2+} thì ion này bị khử ở cathode:



M^{n+} có thể ở dạng ion đơn hydrat hóa hoặc ở dạng ion phức. Khi đó, sự khử ion kim loại theo phản ứng phương trình (2.3)



❖ Ở Anode

Quá trình oxi hóa ở anode phụ thuộc vào bản chất của chất làm điện cực anode và bản chất của anion đi về phía anode. Nếu anode tan (không trơ, không bền) được làm bằng các kim loại thông thường (trừ Pt) (như Ag, Cu, Fe, Ni, Zn, Al...) thì kim loại dùng làm anode bị oxi hóa (bị hòa tan) còn các anion đi về anode không bị oxi hóa. Có thể hiểu một cách gần đúng là kim loại được dùng làm có tính khử mạnh hơn các chất khử khác đi về anode trong dung dịch, nên kim loại được dùng làm điện cực anode bị oxi hóa trước. Và một khi điện cực anode bị oxi hóa (bị ăn mòn) thì đây cũng là giai đoạn cuối ở anode. Bởi vì khi hết điện cực anode, thì sẽ có sự cách điện và sự điện phân sẽ dừng. Thí dụ anode được làm bằng kim loại đồng (Cu), sẽ xảy ra quá trình theo phương trình (2.4)



Nếu anode không tan (trơ, bền) được làm bằng bạch kim (Pt) hay than chì (Cacbon graphit) thì sẽ không xảy hiện tượng bị oxi hóa ở điện cực.

Nếu anion đi về anode là các anion không chứa Oxi như Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} ... thì các anion này bị oxi hóa ở anode. Thí dụ anion Cl^- đi về anode trơ, thì ion Cl^- bị oxi hóa ở anode theo phương trình (2.5)



Nếu anion đi về anode là anion có chứa Oxi như NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CO_3^{2-} ... thì các anion này không bị oxi hóa ở anode mà là H_2O của dung dịch bị oxi hóa tạo O_2 thoát ra, đồng thời phóng thích ion H^+ ra dung dịch (ion H^+ kết hợp với anion tạo thành axit tương ứng).

Trong trường hợp anode là kim loại cùng loại với lớp mạ. Khi đó phản ứng ở anode chính là sự hòa tan nó thành ion M^{n+} đi vào dung dịch như phương trình (2.6)

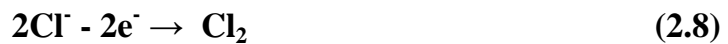


Xét thí dụ điện phân dung dịch NaCl , dùng điện cực trơ. NaCl trong dung dịch sẽ bị phân ly thành Na^+ , Cl^- và H_2O .

Ở cathode (-) sẽ xảy ra quá trình điện phân nước:



Ở anode (+) xảy ra quá trình điện phân Cl^- và OH^- :



Quá trình điện phân có thể biểu diễn bởi các phương trình:



Nếu không có màng ngăn xốp giữa cathode với anode thì có phản ứng phụ



Nếu bình điện phân có vách ngăn, sau khi điện phân hết NaCl , thu được dung dịch gồm: NaOH , H_2O . Nếu tiếp tục điện phân, tức điện phân dung dịch NaOH .



Như vậy, khi điện phân dung dịch muối ăn, dùng điện cực trơ, có vách ngăn xốp giữa cathode với anode, ở giai đoạn đầu, NaCl bị điện phân trước, thu được khí hiđro ở cathode, khí clo ở anode, dung dịch xút bên ngăn cathode. Sau khi hết muối ăn, đến điện phân dung dịch xút, thực chất là nước của dung dịch bị điện phân, tạo khí hiđro ở cathode, khí oxi ở anode, thể tích H_2 gấp đôi thể tích khí O_2 . Còn NaOH trong dung dịch, có lượng không đổi, nhưng nồng độ ngày càng tăng dần (là do dung môi nước ngày càng mất đi).

❖ Định luật Faraday

Khối lượng của chất tạo ra ở điện cực bình điện phân tỉ lệ với đương lượng của chất đó, với cường độ dòng điện và thời gian điện phân (hay khối lượng của chất tạo ra ở điện cực tỉ lệ với đương lượng của chất đó và điện lượng qua bình điện phân).

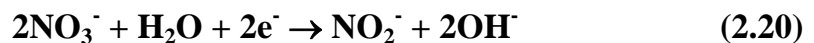
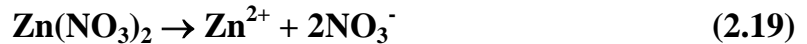
$$m_A = \frac{1}{96500} \times \frac{M_A}{n_A} \times I \times t \quad (2.18)$$

- + m_A : Khối lượng của chất A tạo ở điện cực (cathode hoặc anode), tính bằng gam.
- + M_A : Khối lượng phân tử (nguyên tử, ion) của chất A
- + n_A : Hóa trị của chất A (chất tạo ở điện cực). Cụ thể n_A bằng số điện tử trao đổi ở điện cực để tạo ra 1 phân tử A (hoặc 1 nguyên tử A hoặc 1 ion A).
- + $\frac{M_A}{n_A}$:Đương lượng của chất A (chất tạo ở điện cực).
- + I : Cường độ dòng điện tính bằng Ampe.
- + t : Thời gian điện phân, tính bằng giây.
- + $I \times t = q$: Điện lượng qua bình điện phân, tính bằng Coulomb.

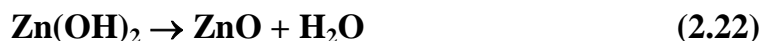
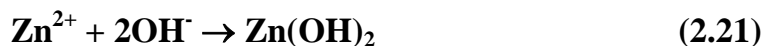
2.1.4. Quá trình hình thành thanh nano ZnO trong khi điện hóa

Nung nóng dung dịch $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trong bình điện phân đến một nhiệt độ nhất định, rồi cho dòng điện có cường độ ổn định đi qua. Các quá trình chính xảy ra theo thứ tự sau:

Trong lòng dung dịch, và ngay cả các điện cực xảy ra liên tiếp hai quá trình, thứ nhất $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ bị phân li tạo thành hai ion Zn^{2+} và NO_3^- , sau đó ion NO_3^- kết hợp với nước trong dung dịch và hai điện tử do dòng điện cung cấp để tạo thành hai ion NO_3^- và OH^- :



Dưới tác dụng của lực điện trường do dòng điện một chiều sinh ra, thì ion Zn^{2+} đi về cực âm (ITO), tạo thành một lớp Zn^{2+} trên bề mặt, lớp này gồm những ion không trải đều mà tập trung nhiều ở các đỉnh nhọn trên bề mặt ITO theo hiệu ứng mũi nhọn, những ion OH^- cũng tạo thành một lớp tiếp sau lớp Zn^{2+} . Rồi cứ thế các lớp xen kẽ nhau. Các phản ứng lần lượt xảy ra tại đây là:



2.1.5. Các thông số ảnh hưởng đến việc chế tạo thanh nano ZnO bằng phương pháp điện hóa^[9]

Do sự phát triển định hướng của ZnO theo hướng (001) có liên hệ chặt chẽ đến cấu trúc tinh thể của chúng. Cấu trúc tinh thể ZnO bao gồm: một mặt mạng nonpolar là ($\bar{1}00$) với phép đối xứng C_{6v} , một mặt mạng oxit cơ bản có cực (00 $\bar{1}$) và mặt trên cùng (top) có cực bao gồm tetrahedrae kẽm có một phối tử OH ở cuối. Mặt mạng ($\bar{1}00$) không cực (nonpolar), kém đối xứng là mặt bền vững nhất trong khi đó các mặt có cực với năng lượng bề mặt cao thì không bền vững. Vì vậy, hình thái bền vững nhất của tinh thể ZnO là lục lăng với xu hướng được kéo dài dọc theo trục c. Lớp mầm và sự

phát triển của thanh nano ZnO trên đế trong dung dịch đã được thảo luận trước đây bởi Vayssieres. Ông đã nhấn mạnh rằng việc kiểm soát được sức căng của mặt phân giới là yếu tố then chốt để điều chỉnh hình dạng và hướng của cấu trúc phát triển trên bề mặt một đế. Trên thực tế, sức căng mặt phân cách bị chi phối mạnh mẽ bởi nhiều yếu tố, như là: định hướng cấu trúc của các hạt trên bề mặt và những sai hỏng trên bề mặt của chúng.

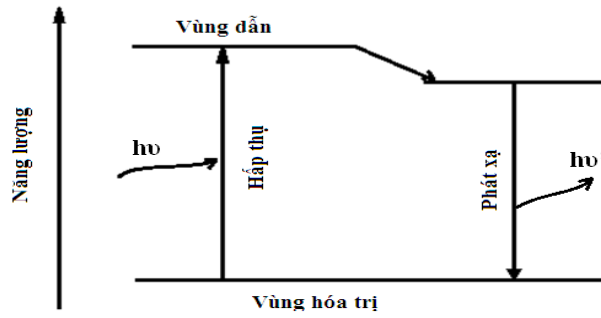
Nhóm nghiên cứu của Hsieh và cộng sự thuộc khoa cơ khí vật liệu trường đại học Yuan Ze, Đài Loan đã có báo cáo về khảo sát sự hình thành của cấu trúc thanh nano ZnO. Thanh nano sẽ phát triển theo hướng (001). Nhóm nghiên cứu đã kết luận sự ảnh hưởng của các thông số: nhiệt độ, thời gian, nồng độ chất điện li... lên quá trình hình thành thanh nano, ngoài ra bản chất, bề mặt của đế cũng có ảnh hưởng lên cấu trúc ZnO:

- **Thông số thời gian:** ảnh hưởng trực tiếp chiều cao của các thanh nano, thời gian điện phân càng dài thì chiều cao của thanh nano càng tăng nhưng đường kính thanh thì dường như không bị ảnh hưởng.
- **Thông số nhiệt độ:** có vai trò quyết định độ bám dính của các thanh nano lên đế.
- **Thông số nồng độ chất điện li:** có vai trò quyết định mật độ thanh nano trên đế.
- **Sức căng bề mặt của đế càng giảm (độ gồ gề cao):** sẽ làm tăng khả năng bám dính của các hạt trong quá trình hình thành thanh nano.

2.2. Các phương pháp phân tích mẫu

2.2.1. Phương pháp đo quang phát quang (PL)

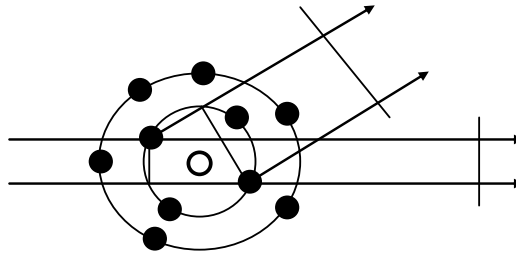
Cơ chế quang phát quang như sau: Khi chiếu ánh sáng với năng lượng thích hợp vào bán dẫn, các điện tử ở trạng thái cơ bản trong bán dẫn sẽ hấp thụ năng lượng photon chiếu tới và chuyển từ vùng hóa trị (trạng thái cơ bản) lên vùng dẫn (trạng thái kích thích). Sau đó, điện tử này có thể bị nhiệt hóa và mất bớt năng lượng do va chạm với các dao động mạng và rơi xuống trạng thái kích thích thấp nhất trong vùng dẫn có thể đó là các mức bẫy điện tử trước khi tái hợp với lỗ trống trong vùng hóa trị, giải phóng năng lượng dưới dạng photon (quá trình lượng tử hóa năng lượng) được gọi là quá trình tái hợp bức xạ. Nếu sự hồi phục phát xạ xảy ra thì ánh sáng phát ra gọi là PL. Ánh sáng này có thể thu lại và phân tích thông tin về mẫu. Phổ PL có thể sử dụng để xác định các mức tạp chất có trong mẫu và năng lượng vùng cấm của mẫu cũng như các mức sai hỏng. Trong phạm vi của đề tài này chúng tôi đã sử dụng hệ đo quang phát quang ở Phòng thí nghiệm Quang-Quang phổ thuộc Trường đại học khoa học tự nhiên TpHCM (iHR320, laser Helium-Cadmium).



Hình 2.2: Cơ chế phát xạ ánh sáng

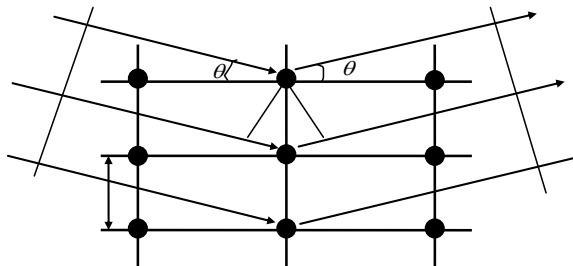
2.2.2. Phương pháp nhiễu xạ tia X

Nhiễu xạ tia X dựa trên hiệu ứng tương tác từ tán xạ bởi các vị trí khác nhau của các nguyên tử trong vật liệu. Phương pháp nhiễu xạ tia X là một kỹ thuật quan trọng cho sự nghiên cứu cấu trúc, xác định pha, nhận dạng thành phần và đo lường kích thước trung bình của của nhiều loại vật liệu khác nhau.



Hình 2.3. Sơ đồ tán xạ tia X bởi nguyên tử

Cơ chế của phương pháp này như sau: Khi chiếu chùm tia X song song đơn sắc có bước sóng λ (λ nhỏ hơn hoặc bằng khoảng cách giữa các nguyên tử trong tinh thể) lên tinh thể dưới một góc θ đối với họ mặt mạng nào đó, chùm tia X sẽ phản xạ lên họ mặt mạng đó. Các tia phản xạ trên cùng một họ mặt mạng có hiệu quang lộ $2d_{hkl} \sin \theta$. Ta xét một họ nguyên tử song song cách đều nhau một khoảng d_{hkl} .



Hình 2.4. Sơ đồ nhiễu xạ tia X bởi tinh thể.

Hiệu quang lộ giữa các tia phản xạ từ các mặt lân cận bằng $\delta = 2d_{hkl} \sin \theta$, áp dụng điều kiện để các tia sóng có cùng cực đại giao thoa là $\delta = m \lambda$. Từ đó ta có công thức nhiễu xạ Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = m\lambda \quad (2.23)$$

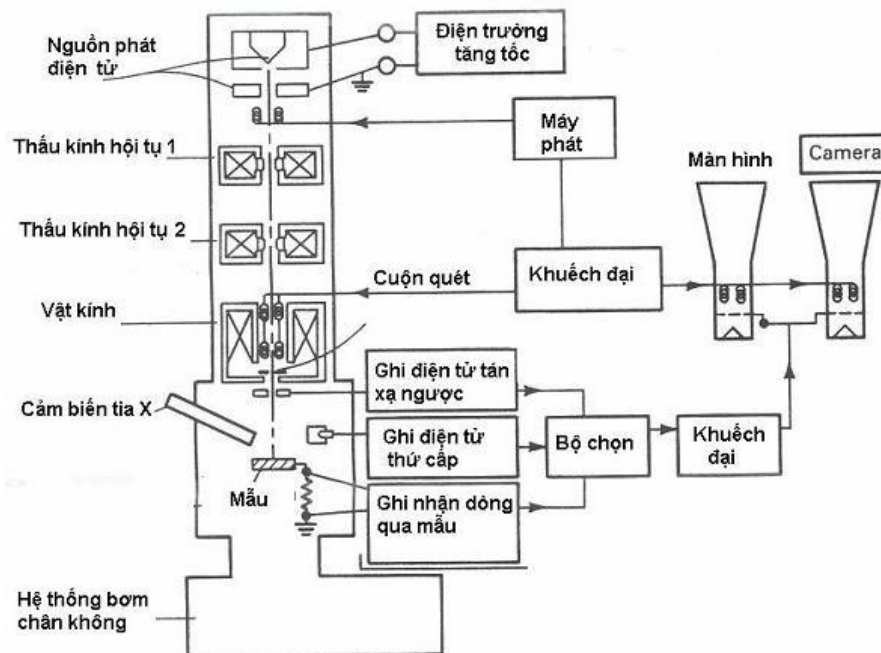
Công thức trên cho ta xác định được mặt mạng khi biết được góc nhiễu xạ θ .

2.2.3. Kính hiển vi điện tử quét SEM (Scanning Electron Microscope)

Một kính hiển vi điện tử quét gồm các bộ phận chính:

- Nguồn electron
- Thấu kính điện tử
- Cuộn dây quét
- Đầu dò electron tán xạ và đầu dò electron thứ cấp
- Khoang chứa mẫu

Phương pháp chụp ảnh bằng kính hiển vi SEM là phương pháp quan trọng nhất trong khảo sát phân tích thanh nano, vì thông qua ảnh SEM có thể cho biết được kích thước, đường kính, độ đồng đều, độ định hướng, hình thái học của thanh nano. Kính hiển vi điện tử quét SEM có thể tạo ra ảnh với độ phân giải cao của bề mặt mẫu vật bằng cách sử dụng một chùm điện tử (chùm các electron) hẹp quét trên bề mặt mẫu. Việc tạo ảnh của mẫu vật được thực hiện thông qua việc ghi nhận và phân tích các bức xạ phát ra từ tương tác của chùm điện tử với bề mặt mẫu vật.



Hình 2.5. Cấu tạo kính hiển vi điện tử quét SEM

Hình (2.5) mô tả cấu tạo của SEM, sơ đồ cấu tạo trên hoạt động theo nguyên tắc sau: chùm điện tử được phát ra từ súng phóng điện tử (có thể là phát xạ nhiệt, hay phát

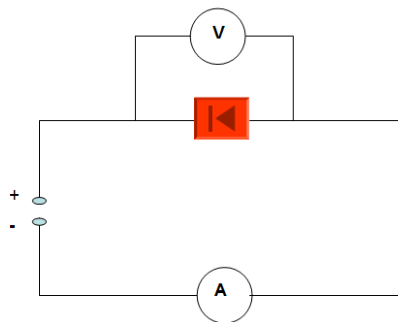
xạ trường...), sau đó được tăng tốc với thế khoảng từ 10 kV đến 50 kV. Chùm điện tử được tăng tốc và hội tụ thành một chùm điện tử hẹp (cỡ vài trăm Angstrom đến vài nanomet) nhờ hệ thống thấu kính từ, sau đó quét trên bề mặt mẫu nhờ các cuộn quét tĩnh điện. Khi điện tử tương tác với bề mặt mẫu vật, sẽ có các bức xạ phát ra, sự tạo ảnh trong SEM và các phép phân tích được thực hiện thông qua việc phân tích các bức xạ này. Các bức xạ chủ yếu gồm:

✓ **Điện tử thứ cấp (Secondary electrons):** Đây là chế độ ghi ảnh thông dụng nhất của kính hiển vi điện tử quét, chùm điện tử thứ cấp có năng lượng thấp (thường nhỏ hơn 50 eV) được ghi nhận bằng ống nhân quang nhấp nháy. Vì chúng có năng lượng thấp nên chủ yếu là các điện tử phát ra từ bề mặt mẫu với độ sâu chỉ vài nanomet, do vậy, chúng tạo ra ảnh hai chiều của bề mặt mẫu.

✓ **Điện tử tán xạ ngược (Backscattered electrons):** Điện tử tán xạ ngược là chùm điện tử ban đầu khi tương tác với bề mặt mẫu bị bật ngược trở lại, do chúng thường có năng lượng cao. Sự tán xạ này phụ thuộc rất nhiều vào thành phần hóa học ở bề mặt mẫu, do đó ảnh điện tử tán xạ ngược rất hữu ích cho phân tích về độ tương phản thành phần hóa học. Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược có thể dùng để ghi nhận ảnh nhiễu xạ, giúp cho việc phân tích cấu trúc tinh thể (chế độ phân cực điện tử). Ngoài ra, điện tử tán xạ ngược phụ thuộc vào các liên kết điện tại bề mặt mẫu nên có thể đem lại thông tin về các đômên sắt điện.

Các kết quả chụp ảnh SEM trong đề tài này được gửi chụp tại Khu công nghệ cao Tp.HCM.

2.2.4. Phương pháp đo I – V



Hình 2.6. Sơ đồ mạch điện đo đặc trưng I-V

Cơ chế của phương pháp này như sau: Khi cung cấp một hiệu điện thế cho vật dẫn điện hoặc bán dẫn, ta sẽ đo được cường độ dòng điện tương ứng. Giá trị của I tại một giá trị U phụ thuộc vật liệu và các hiệu ứng vật lý của vật liệu đó. Sơ đồ mạch điện đơn giản đo đặc trưng I-V như hình (2.6).

❖ **Phương pháp đo độ bám dính của thanh nano ZnO**

Nếu ta dùng phương pháp đo độ bám dính thông thường thì khi cắt để sẽ bị gãy thanh nano, không thể đánh giá được độ bám dính chính xác. Vì vậy, trong luận văn này chúng tôi sử dụng ba phương pháp sau để đo độ bám dính của thanh nano trên đế.

2.2.5. Phương pháp đánh siêu âm

Đây là phương pháp dùng để tẩy rửa lam, thông qua sóng siêu âm, các phần bám vào đế sẽ được tẩy sạch. thanh nano được bám trên đế giống như các phần tử bụi bẩn nên nó cũng sẽ bị sóng siêu âm tẩy khỏi bề mặt đế. Sau đó, đem mẫu rửa bằng nước cất rồi sấy khô ở 130 độ trong 30 phút rồi đem chụp SEM lại. Lấy kết quả SEM trước khi đánh siêu âm và sau khi đánh siêu âm so sánh rồi đánh giá độ bám dính của thanh nano trên đế.



Hình 2.7. Máy đánh siêu âm

2.2.6. Phương pháp spin

Đây là phương pháp dùng lực li tâm để kiểm tra độ bám dính của màng. Chúng ta đặt mẫu lên máy quay li tâm. Cho máy chạy và chúng ta kiểm tra độ bám dính của màng bằng cách cho thêm vài giọt nước lên màng. Nếu mẫu không có độ bám dính tốt, dưới lực li tâm các thanh ZnO sẽ bị gãy và văng ra cùng với nước. Dựa vào kết quả chụp SEM trước và sau khi dùng phương pháp spin để đánh giá độ bám dính của thanh nano ZnO.

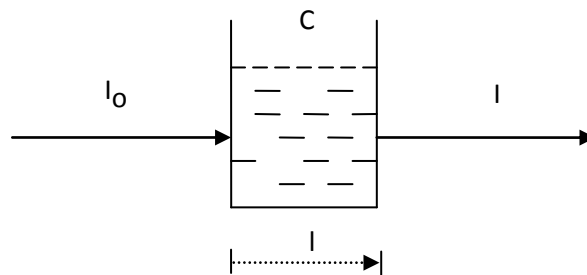
2.2.7. Phổ truyền qua UV-Vis (Ultraviolet – Visible)

Phổ UV – Vis là loại phổ electron, ứng với mỗi electron chuyển mức năng lượng ta thu được một vân phổ rộng. Phương pháp đo phổ UV – Vis (phương pháp trắc quang) là một phương pháp định lượng xác định nồng độ của các chất thông qua độ hấp thụ của dung dịch.



Hình 2.8. Máy đo phổ hấp thu UV-Vis

Cho chùm ánh sáng có độ dài sóng xác định có thể thấy được (Vis) hay không thấy được (UV - IR) đi qua vật thể hấp thu (thường ở dạng dung dịch). Dựa vào lượng ánh sáng đã bị hấp thu bởi dung dịch mà suy ra nồng độ (hàm lượng) của dung dịch đó.



Hình 2.9. Cường độ tia sáng trong phương pháp đo UV-VIS

$$I_0 = I_A + I_r + I \quad (2.24)$$

Trong đó:

I_0 : Cường độ ban đầu của nguồn sáng.

I : Cường độ ánh sáng sau khi đi qua dung dịch.

I_A : Cường độ ánh sáng bị hấp thu bởi dung dịch.

I_r : Cường độ ánh sáng phản xạ bởi thành cuvet và dung dịch, giá trị này được loại bỏ bằng cách lặp lại 2 lần đo.

C : Nồng độ mol chất ban đầu.

l : Chiều dày lớp dung dịch mà ánh sáng đi qua.

PHẦN B: THỰC NGHIỆM

CHƯƠNG 3: QUÁ TRÌNH THỰC NGHIỆM

Như đã được nói đến, ZnO có cấu trúc thanh nano được ứng dụng trong hệ pin Mặt trời lai hóa đóng vai trò là kênh truyền dẫn điện tử ra lớp điện cực. Vì thế, các thông số về: chiều dài, đường kính, độ định hướng, khoảng cách, cấu trúc tinh thể... của các thanh nano ZnO phải được điều khiển đạt các thông số thích hợp để có thể đáp ứng yêu cầu trên. Quãng đường điện tử đi vào khoảng $\leq 10\text{nm}$, vì vậy khoảng cách giữa các thanh nano phải vào khoảng $10\text{nm} - 20\text{nm}$. Với bề dày của lớp quang hoạt vào khoảng 200nm thì ánh sáng mặt trời sẽ bị hấp thụ hết, vì vậy thanh nano có chiều dài khoảng $100\text{nm} - 200\text{nm}$ là lý tưởng. Với chiều dài và khoảng cách giữa các thanh nano như trên thì đường kính của thanh nano vào khoảng $30\text{nm} - 70\text{nm}$.

3.1. Mục tiêu và nội dung tiến hành thực nghiệm

3.1.1. Mục tiêu

Mục tiêu của đề tài là chế tạo thanh ZnO có cấu trúc nano trên đế ITO bằng phương pháp điện hóa nhằm ứng dụng làm kênh dẫn điện tử tốt trong hệ pin mặt trời.

Các thông số đưa ra: có thể tạo được các thanh nano có chiều dài ($100\text{nm} - 200\text{nm}$), đường kính ($30\text{nm} - 70\text{nm}$), khoảng cách giữa các thanh ($10\text{nm} - 20\text{nm}$); các thanh định hướng tốt, trực giao với bề mặt đế. Cấu trúc ZnO nano thanh được tạo ra phải đảm bảo: có độ tinh thể, tinh khiết về mặt hóa học cao; hệ ITO/ZnO nano thanh có độ truyền qua cao (trên 70%); độ bám dính của ZnO nano thanh trên đế tốt.

3.1.2. Nội dung thực nghiệm

Khảo sát ảnh hưởng các thông số lên quá trình hình thành thanh nano ZnO: chiều dài, đường kính, khoảng cách giữa các thanh; kiểm tra sự định hướng, độ tinh thể, độ tinh khiết, cũng như độ bám dính của các thanh ZnO trên đế; và đánh giá độ truyền qua của hệ ITO/ZnO.

Quá trình thực nghiệm được chúng tôi tiến hành tại Phòng thí nghiệm Bộ môn Vật lý ứng dụng – Trường Đại học khoa học Tự nhiên TP. HCM. Các phương pháp được sử dụng là phương pháp điện hóa và phương pháp sol-gel.

3.2. Phương pháp thực hiện

3.2.1. Phương pháp điện hóa

Phương pháp này được sử dụng để tạo các thanh nano ZnO.

❖ Một số thiết bị được sử dụng

Một số thiết bị được sử dụng trong quá trình thực nghiệm: Hệ điện hóa Gamry Intrusment Series G 300™, cân điện tử Sartorius TE 214S, máy đánh siêu âm, máy đo

độ pH cầm tay, hệ nhúng, máy khuấy từ, máy sấy, lò nung; các loại pipet, becher, ống nhỏ giọt, ống đong với các thể tích khác nhau; cá từ, cuver, bóp cao su...

❖ **Các hóa chất được sử dụng**

Bảng 3.1. Danh mục các hóa chất cần dùng

Nội dung thí nghiệm	Tên hóa chất	Công thức hóa học	Tác dụng
Tạo thành nano ZnO	Zinc nitrate hexahydrat (Trung Quốc)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Pha dung dịch để tạo các thành nano
	Hexamethylene tetramine (HMTA) (Trung Quốc)	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$	Pha dung dịch để tạo các thành nano
	Nước cất 2 lần		Pha dung dịch, rửa dụng cụ..
	Axit clohydric HCl, acetol, ethanol		Xử lý mẫu, rửa dụng cụ..

❖ **Pha hóa chất**

Để các thí nghiệm được tiến hành một cách đồng loạt và tiết kiệm thời gian, chúng tôi pha sẵn 2 dung dịch chính Zinc nitrate và Hexamethylene tetramine với nồng độ 0,05M, trong 200ml và dùng dần trong các thí nghiệm.

Nồng độ các dung dịch Zinc nitrate và Hexamethylene tetramine được tính toán pha sẵn với nồng độ 0,05M, trong 200ml dung dịch theo công thức:

$$\text{Từ công thức tính số mol: } n = \frac{m}{M} \text{ và } C_M = \frac{n}{V} \rightarrow m = MC_M V$$

Tiến hành cân $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ với khối lượng: $m = 0,05 \times 297,49 \times 0,2 = 2,9749\text{g}$

và $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ với khối lượng: $m = 0,05 \times 140,19 \times 0,2 = 1,4019\text{g}$

(Với M: khối lượng mol chất tan, n: số mol chất tan, m: khối lượng chất tan cần cân)

Khi tiến hành điện hóa, tùy vào từng thí nghiệm, Zinc nitrate và Hexamethylene tetramine sẽ được tính toán pha loãng trong 100ml dung dịch với nồng độ theo yêu cầu.

❖ **Chuẩn bị đế**

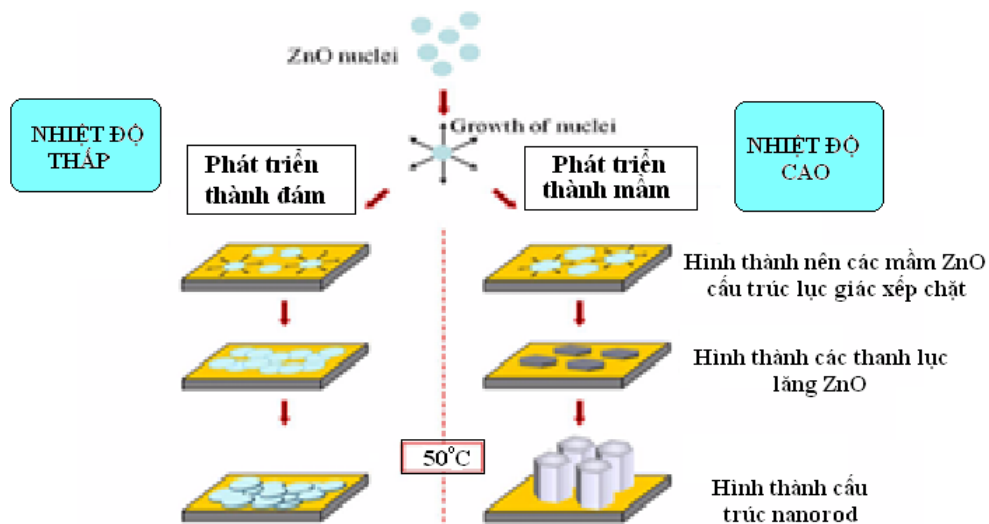
Đế ITO (có điện trở thấp hơn $10 \Omega/\text{cm}^2$ và độ truyền qua cao trên 80% trong vùng ánh sáng khả kiến) được ngâm acetone trong khoảng 15 phút, dùng bông gòn thấm acetone lau thật sạch, rồi tiến hành đánh siêu âm trong dung dịch Acetone, ethanol và nước cất 2 lần trong khoảng 5 phút/mỗi dung dịch.

❖ **Tiến hành quá trình điện phân**

Quá trình điện phân có thể được tóm tắt như sau:

✓ Trộn 2 dung dịch Zinc nitrate và Hexamethylene tetramine với nước để được 100ml dung dịch với nồng độ cần khảo sát. Cho hỗn hợp dung dịch vào bình điện phân, và nâng nhiệt lên nhiệt độ 85°C.

Sở dĩ chúng tôi lựa chọn nhiệt độ 85°C, vì theo Hyunghoon Kim^[10] và các cộng sự, sự hình thành thanh nano ZnO bằng phương pháp điện hóa có sự ảnh hưởng của nhiệt độ. Cụ thể, ở nhiệt độ dưới 50°C, việc hình thành ZnO trên đế theo hướng tạo thành màng mỏng vô định hình. Ngược lại, ở nhiệt độ cao trên 50°C, cho phép hình thành các mầm ZnO, và từ đó cấu trúc tinh thể ZnO được hình thành. Nhóm đã khảo sát ở nhiệt độ khoảng 80°C và cho kết quả các thanh nano ZnO phát triển và định hướng khá tốt. Chính vì thế mà trong các thí nghiệm của mình, chúng tôi lựa chọn khoảng nhiệt độ khảo sát là 85°C và không thay đổi trong suốt quá trình thực nghiệm.



Hình 3.1. Sơ đồ biểu thị ảnh hưởng của nhiệt độ đến quá trình hình thành thanh nano

✓ Phần đế ITO và điện cực Pt được giữ bởi kẹp cá sấu, được nhúng đối diện nhau vào dung dịch điện phân (sao cho phần đầu kẹp các sấu không tiếp xúc với dung dịch điện phân). Khoảng cách giữa 2 điện cực được giữ cố định khoảng 5 cm^[20] và phần ngập xuống của ITO khoảng 1cm². Đế ITO được nối với cực âm của hệ điện hóa, và Pt đóng vai trò là cực dương của hệ.

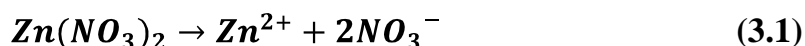
✓ Chờ đến nhiệt độ đạt mức 85°C, cho dòng điện đi qua hệ. Các thông số cường độ dòng điện và thời gian điện hóa được cài đặt thông qua hệ điện hóa như đã trình bày ở trên.

✓ Mẫu sau khi được tạo được rửa với nước cất 2 lần bằng phương pháp dòng xoáy nước trong khoảng 3 phút, để rửa sạch các muối còn bám lại trên mẫu. Sau đó, mẫu được mang sấy ở nhiệt độ 130°C trong 30 phút để bay hơi nước.

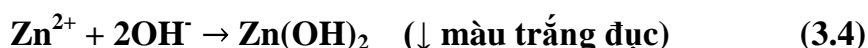
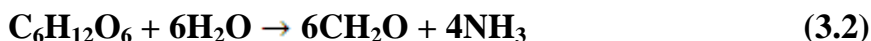
❖ Các phản ứng xảy ra trong quá trình^[28]

Trong dung dịch điện phân, Zinc nitrat hexahydrat đóng vai trò là nguồn Zn^{2+} , và HMTA đóng vai trò tạo nguồn OH^- .

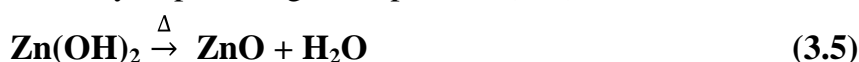
➤ Zinc nitrat hexehydrat là muối có tính điện ly mạnh, khi hòa tan trong nước sẽ xảy ra phản ứng phân ly:



Ở giai đoạn này chúng tôi khảo sát thấy nồng độ pH của dung dịch = 6. Điều này có thể được lý giải là do Zn^{2+} được giải phóng trong dung dịch làm dung dịch có tính axit yếu. Cùng với sự gia tăng nhiệt độ, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ sẽ bị phân hủy theo các phản ứng xảy ra ^[21]:



Khi nhiệt độ ~ 85°C, sẽ xảy ra phản ứng nhiệt phân $\text{Zn}(\text{OH})_2$ tạo ZnO .



➤ Cho dòng điện chạy qua hệ:

Một quá trình song song xảy ra, cũng tạo ra OH^- ^[23]:

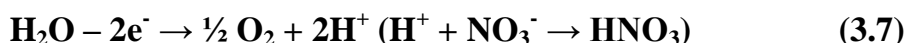


Do phần đế ITO đóng vai trò là điện cực âm (cathode), nên các ion Zn^{2+} đi về cực này tạo thành một lớp Zn^{2+} trên bề mặt, và kết hợp với ion OH^- tạo thành một lớp tiếp sau lớp Zn^{2+} . Rồi cứ thế các lớp xen kẽ nhau. Kết quả thanh nano được tạo thành trên đế.

Trong và sau quá trình điện hóa, độ pH của dung dịch giảm (khoảng 5,7 và 5,5). Điều này có thể được giải thích là do 2 nguyên nhân cơ bản:

- Trong quá trình điện hóa, nồng độ OH^- giảm do các phản ứng tạo $\text{Zn}(\text{OH})_2$.
- Theo lý thuyết điện hóa: anion đi về anode là anion có chứa O (tức NO_3^-) nên chất bị oxy hóa trong phản ứng là H_2O của dung dịch, tạo O_2 thoát ra, đồng thời phóng thích ion H^+ ra dung dịch (ion H^+ kết hợp với anion tạo thành axit tương ứng). Đây cũng là giai đoạn cuối ở anode (khi nước bị oxy hóa hết, đến các chất khử khác bị oxy hóa, lúc này không còn là dung dịch nữa, nên sự điện phân dừng.)

Việc sinh ra HNO_3 trong dung dịch có thể là lý do khá hợp lý giải thích cho việc độ pH của dung dịch giảm sau quá trình điện hóa này.



Còn về cơ bản, độ pH thích hợp cho việc phát triển cấu trúc thanh/ sợi là từ 5 – 12, và nhiệt độ từ 50°C - 200°C là phù hợp. ^{[23][11]}

3.2.2. Phương pháp sol-gel (dùng để tạo lớp màng ZnO)

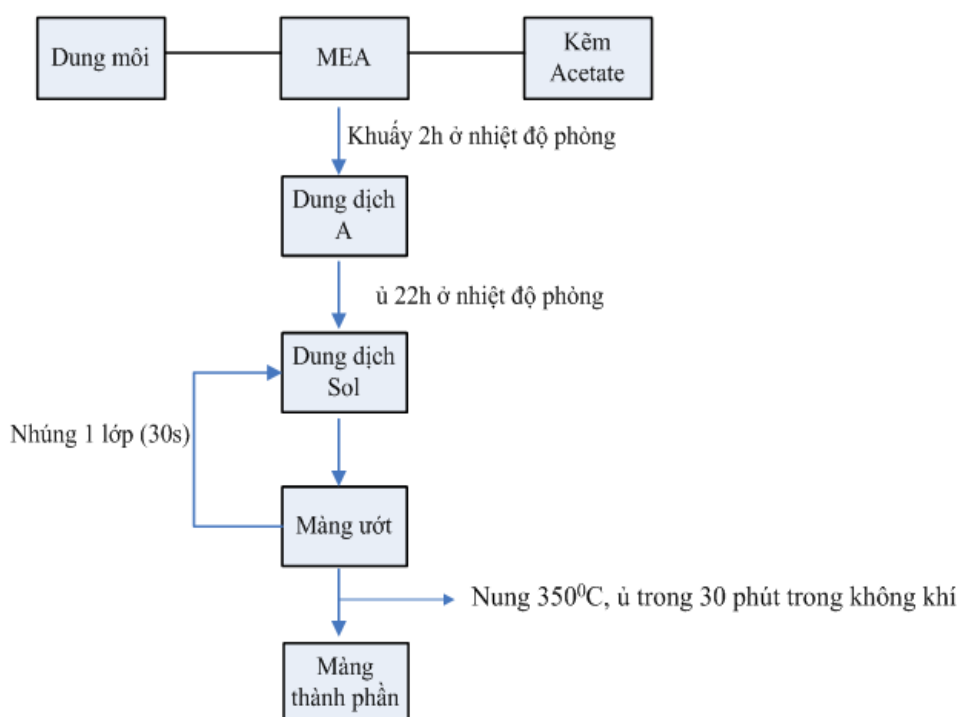
❖ Các hóa chất được sử dụng và thông số tạo dung dịch sol

Các thông số chế tạo dung dịch sol-gel được tóm tắt theo bảng 3.2:

Bảng 3.2. Thông số chế tạo dung dịch sol-gel

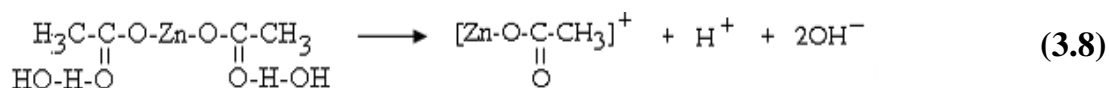
Tên hóa chất	Lượng hóa chất	Nồng độ dung dịch A	Ghi chú
Ethanol (99.9%)	20 (ml)	0,75M	Tỉ lệ mol MEA:Zn ²⁺ = 1:1
MEA (Monoethanolamine)	0,902ml		
Kẽm acetate Zn(CH ₃ COO) ₂ .H ₂ O	3,2925g		

❖ Quy trình chế tạo dung dịch mầm được tóm tắt theo hình 3.2:

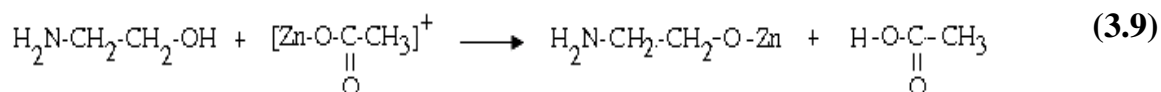
**Hình 3.2. Sơ đồ tóm tắt quy trình chế tạo dung dịch sol-gel**

❖ Các phản ứng xảy ra trong quá trình tạo dung dịch sol-gel

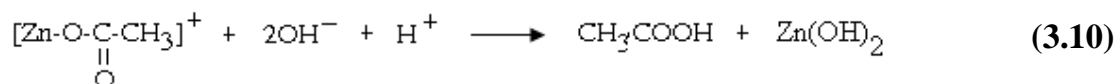
- Trong dung môi ethanol, Zn(CH₃COO)₂.2H₂O bị phân li thành :



- Với chất tạo phức là MEA, phản ứng xảy ra như sau :



- Ngoài các phản ứng riêng đối với chất tạo phức thì trong dung dịch luôn tồn tại phản ứng tạo $\text{Zn}(\text{OH})_2$.



- $\text{Zn}(\text{OH})_2$ trong quá trình xử lý nhiệt sẽ tạo ZnO theo phản ứng :



❖ Chuẩn bị đế

Đế ITO được ngâm acetone trong khoảng 15 phút, dùng bông gòn thấm acetone lau thật sạch, rồi tiến hành đánh siêu âm trong dung dịch Acetone, ethanol và nước cất 2 lần trong khoảng 5 phút/mỗi dung dịch. Cuối cùng dùng vải mềm và sạch lau khô đế, sấy khô ở nhiệt độ $90^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$.

❖ Tiến hành tạo màng

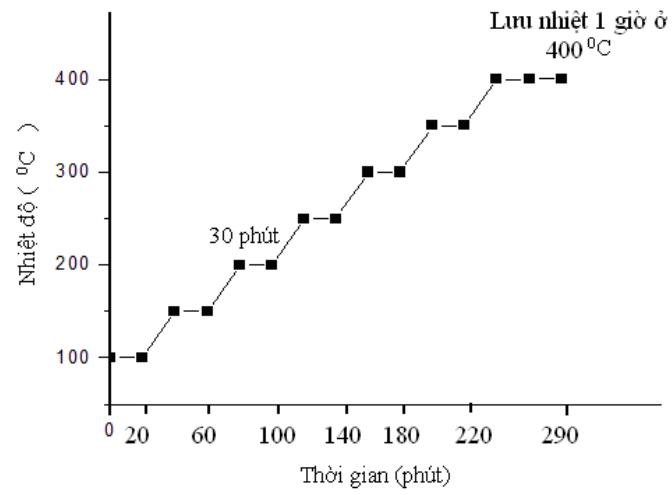
- Màng được tạo bằng phương pháp nhúng.
- Cho dung dịch vào becher 5ml, gắn đế đã được xử lý vào trục của hệ nhúng.
- Bật hệ nhúng, cho đế di chuyển từ từ xuống becher.
- Nhúng đế trong dung dịch.

Các thông số của quy trình được trình bày ở bảng 3.3:

Bảng 3.3. Các bước tạo màng đa lớp

Số lớp	Thời gian nhúng lớp I (phút)	Sấy sơ bộ (phút)	Thời gian nhúng lớp II (giây)	Sấy sơ bộ (phút)	Thời gian nhúng lớp III (giây)	Sấy sơ bộ (phút)	Nhiệt độ sấy sơ bộ ($^\circ\text{C}$)	Tốc độ nhúng (cm/phút)
1 lớp	2	30	X	X	X	X	200	12
2 lớp	2	30	30	30	X	X		
3 lớp	2	30	30	30	30	30		

- Màng được ủ nhiệt sẽ đảm bảo tính tinh thể, cũng như đảm bảo cho cấu trúc thanh phát triển tốt hơn sau này. Quy trình xử lý nhiệt được thể hiện ở hình 3.3:



Hình 3.3. Giản đồ nâng nhiệt của màng ZnO

CHƯƠNG 4: KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

4.1. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ Hexamethylene tetramine (HMTA) lên sự phát triển của ZnO cấu trúc nano trên đế ITO

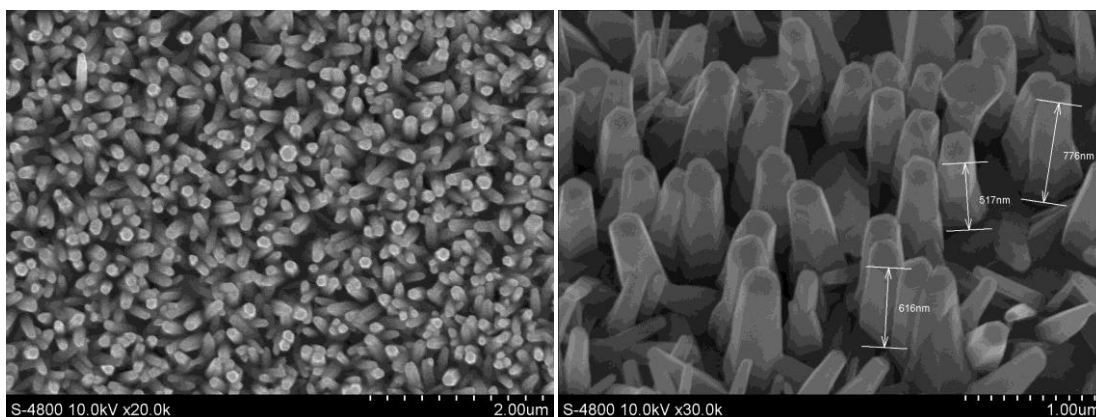
Như đã trình bày ở chương 2, trong quá trình điện hóa, HMTA đóng vai trò là chất xúc tác tạo ra các phản ứng, giúp ZnO phát triển theo cấu trúc 1D bằng cách hạn chế độ phát triển các mặt (101), (100)... nhờ khả năng tạo ra các ion OH^- trong dung dịch. Do đó, nồng độ OH^- - hay nói cách khác, nồng độ HMTA có nhiều ảnh hưởng đến sự hình thành ZnO các thanh nano. Trong thí nghiệm 1 này, chúng tôi tiến hành thay đổi nồng độ HMTA, và giữ nguyên nồng độ Zinc nitrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, cũng như giữ nguyên các thông số cường độ dòng, thời gian, và nhiệt độ điện hóa.

Bảng 4.1. Tóm tắt điều kiện thực hiện thí nghiệm 1

	Tên mẫu	Nồng độ mol (mol/l)		Cường độ dòng (mA)		Thời gian (phút)	
		HMTA	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Step 1	Step 2	Step 1	Step 2
Thí nghiệm 1A	D1	0,005	0,005	1	0,15	10	20
Thí nghiệm 1B	D2	0,0025					
Thí nghiệm 1C	D3	0,0015					
Thí nghiệm 1D	D4	0					

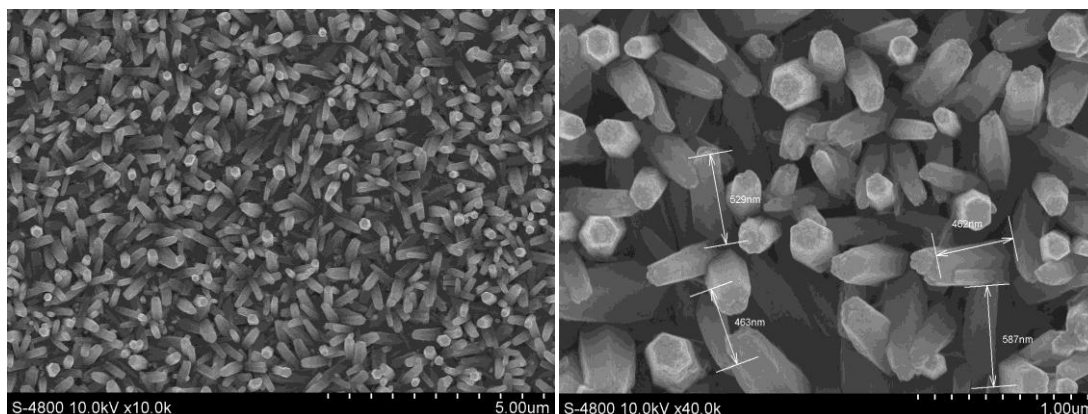
4.1.1. Thí nghiệm 1A

Kết quả chụp SEM ở hình 4.1, thể hiện mật độ các thanh ZnO rất đồng đều, định hướng khá tốt trên đế ITO. Chiều dài trung bình trong khoảng 520-800nm, đường kính từ 150 đến 200 nm.



Hình 4.1. Ảnh chụp SEM của mẫu D1

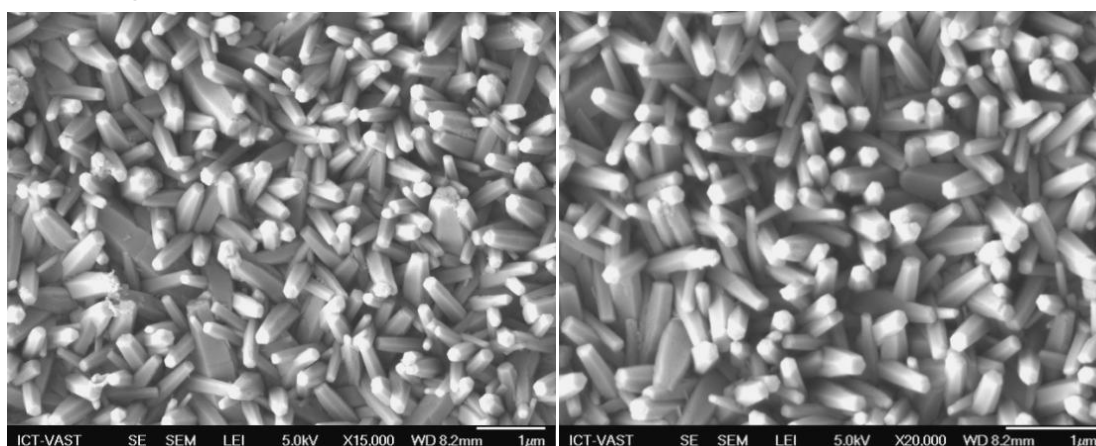
4.1.2. Thí nghiệm 1B



Hình 4.2. Ảnh SEM mẫu D2

Ở hình 4.2, có thể thấy các thanh nano ZnO có chiều dài khoảng 450-600nm, đường kính gần 200nm, mọc khá dày đặc và định hướng không tốt trên đế.

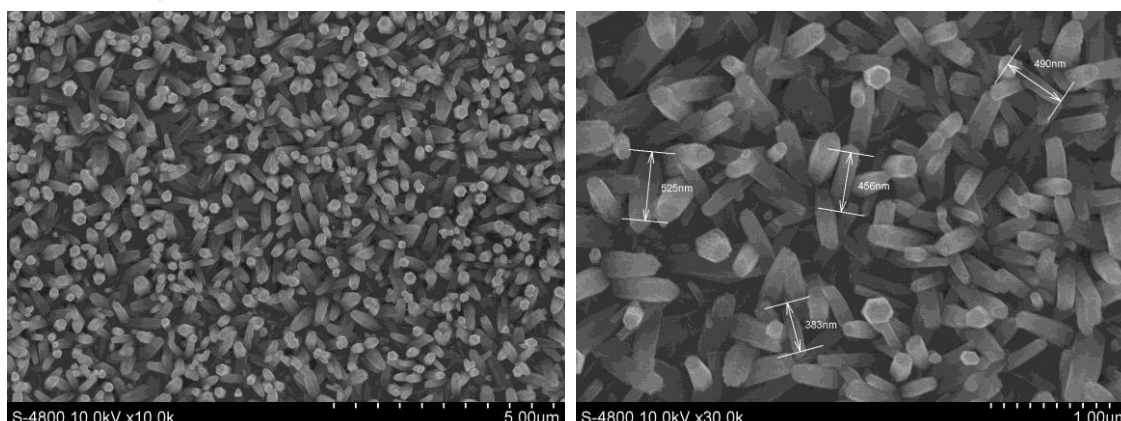
4.1.3. Thí nghiệm 1C



Hình 4.3. Ảnh SEM mẫu D3

Quan sát hình 4.3, các thanh nano ZnO có cấu trúc lục lăng, tuy nhiên sự định hướng các thanh có phần giảm so với các mẫu trước.

4.1.4. Thí nghiệm 1D



Hình 4.4. Ảnh SEM mẫu D4

Từ hình 4.1 và hình 4.4 cho thấy, so với mẫu D1, ở mẫu D4, các thanh nano ZnO có sự đồng đều và định hướng kém hơn. Khoảng cách giữa các thanh lớn hơn D1.

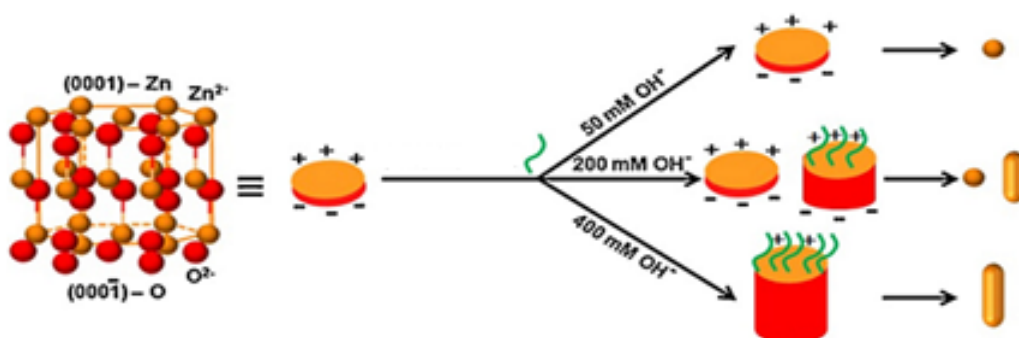
❖ Kết luận

Bảng 4.2. Các thông số của thanh ZnO ở thí nghiệm 1

Mẫu	Chiều dài (nm)	Đường kính (nm)	Sự đồng đều	Độ định hướng
D1	520 – 800	150 – 200	tốt	khá tốt
D2	450 – 600	~200	kém	kém
D3	400 – 550	150 – 200	kém	kém
D4	350 – 530	150 – 200	kém	kém

Dựa vào các hình 4.1, 4.2, 4.3, 4.4 và bảng 4.2, ta có thể rút ra kết luận, mẫu D1 có mật độ các thanh rất đồng đều, định hướng khá tốt trên đế ITO so với các mẫu còn lại.

➤ Việc giảm nồng độ HMTA trong các thí nghiệm trên không ảnh hưởng nhiều đến sự hình thành cấu trúc tinh thể của thanh nano ZnO, các thanh đều có cấu trúc lục lăng.



Hình 4.5. Sơ đồ thể hiện cơ chế hình thành các cấu trúc nano khác nhau theo nồng độ ion OH^- ^[7]

➤ Các thí nghiệm cho thấy chiều dài các thanh nano có giảm (tuy không đáng kể), trong khi đường kính không thay đổi nhiều. Điều này có thể được giải thích là do nồng độ OH^- trong dung dịch điện phân giảm. Theo Jagriti Gupta và các cộng sự ^[12], sự hình thành và định hướng của thanh dọc theo trục c được ưu tiên hơn khi nồng

độ ion OH^- trong dung dịch cao. Như ta biết, ZnO cấu trúc wurzite có thể xem như được tạo nên từ sự xếp chồng nhau của các mặt O^{2-} và Zn^{2+} dọc theo trục c. Mặt tinh thể (0001) được giới hạn bởi các ion Zn, trong khi mặt $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ được giới hạn bởi các ion O, dẫn đến sự phân cực do các mặt tích điện trái dấu này. Khi nồng độ OH^- trong dung dịch cao sẽ làm tăng sự phân cực giữa các mặt trong tinh thể, sự phát triển theo mặt (0001) bị hạn chế, và do đó có sự ưu tiên phát triển theo mặt $(0\ 0\ 0\ \bar{1})$ – tức theo hướng hình thành thanh nano ZnO .

➤ Khi nồng độ OH^- giảm, sự ưu tiên phát triển không đẳng hướng trên cũng giảm, dẫn đến sự phát triển gần như cân bằng theo các hướng (cụ thể trong trường hợp này chiều dài thanh giảm, đường kính gần như không mấy thay đổi nhiều).

Tuy nhiên, một câu hỏi đặt ra là tại sao khi nồng độ HMTA đạt giá trị bằng 0, vẫn có sự hình thành cấu trúc tinh thể ZnO , liệu HMTA là nguồn cung cấp OH^- duy nhất cho hệ điện hóa, duy trì sự hình thành ZnO ?

Đây là điểm đặc biệt ở phương pháp điện hóa so với các phương pháp khác như thủy nhiệt. Như đã trình bày ở phần trên, trong quá trình điện hóa, 1 quá trình xảy ra cũng tạo ra OH^- [23].



Do đó, dù không có sự có mặt của HMTA, vẫn có nguồn OH^- cung cấp cho các phản ứng, đủ cho sự hình thành thanh nano ZnO .

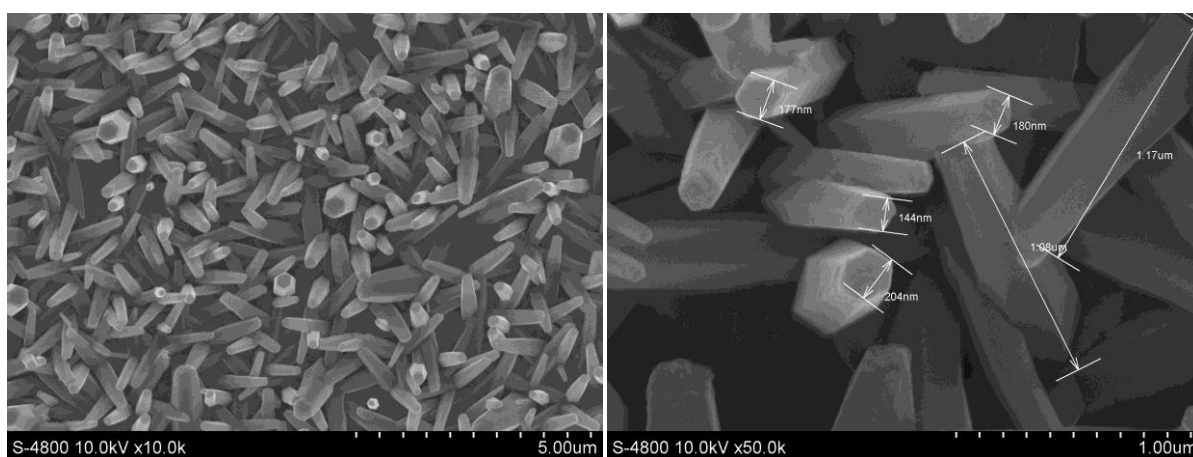
Tuy nhiên, dựa vào các kết quả đạt được ở các thí nghiệm trên ta có thể thấy, khi có sự cân bằng giữa nồng độ kẽm nitrat và HMTA, độ định hướng của các thanh nano ZnO tốt hơn, bên cạnh đó cũng hạn chế được khuyết điểm các thanh có dạng đầu nhỏ - gốc to. Chính vì thế, ở những thí nghiệm sau, chúng tôi tiếp tục giữ nguyên tỉ lệ kẽm nitrat và HMTA là 1:1.

4.2. Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ lên sự phát triển của ZnO cấu trúc 1D trên ITO

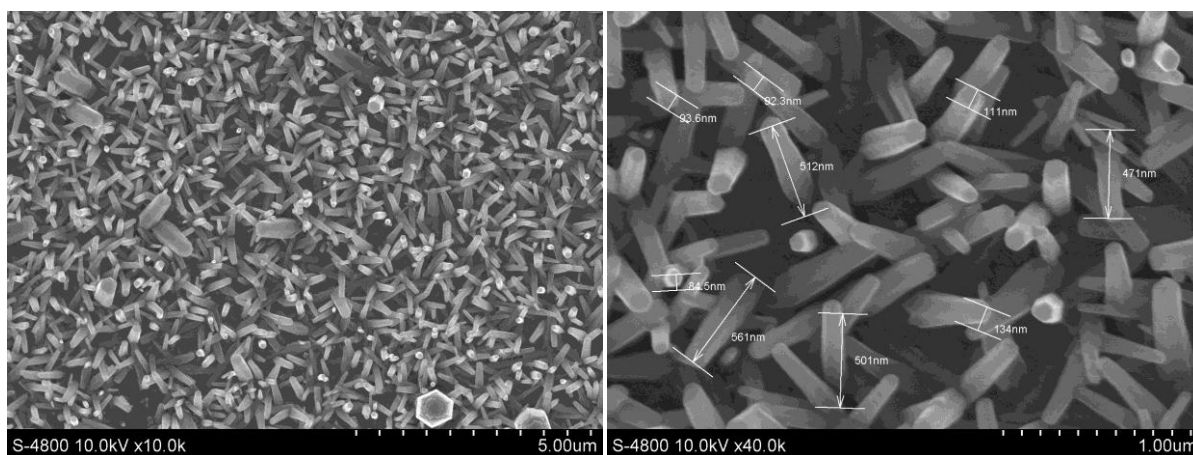
Sau khi tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ HMTA lên quá trình điện hóa, chúng tôi nhận thấy việc thay đổi nồng độ HMTA không làm ảnh hưởng nhiều đến sự hình thành cấu trúc tinh thể nano ZnO ; tuy nhiên có ảnh hưởng lên độ đồng đều và định hướng của thanh. Để có cái nhìn đầy đủ về sự ảnh hưởng của nồng độ chất điện phân, nhằm điều khiển được sự hình thành của thanh nano ZnO trên đế ITO, từ đó tạo ra cấu trúc với các thông số mong muốn, chúng tôi tiến hành khảo sát sự ảnh hưởng của nồng độ chất chính: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, thông qua 2 thí nghiệm được tóm tắt như bảng 4.3.

Bảng 4.3. Tóm tắt điều kiện thực hiện thí nghiệm 2

	Tên mẫu	Nồng độ mol (mol/l)		Cường độ dòng (mA)		Thời gian (phút)	
		HMTA	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Step 1	Step 2	Step 1	Step 2
Thí nghiệm 2A	G1	0,005	0,0025	1	0,15	10	20
Thí nghiệm 2B	G3		0,0015				

4.2.1. Thí nghiệm 2A**Hình 4.6. Ảnh SEM mẫu G1**

Hình 4.6, cho thấy các thanh ZnO tạo thành có cấu trúc lục giác, thể hiện rõ với các biên phẳng. Tuy nhiên, mật độ các thanh không đồng đều, sự định hướng không tốt. Các thanh có xu hướng phát triển theo dạng nhọn dần từ đuôi lên đầu, với chiều dài các thanh khoảng 1000nm, đường kính từ 150nm đến 200nm.

4.2.2. Thí nghiệm 2B**Hình 4.7. Ảnh SEM mẫu G3**

Kết quả ở hình 4.7 thể hiện các thanh ZnO mọc không đồng đều trên nền ITO, khoảng cách giữa các thanh lớn, độ định hướng kém. Chiều dài các thanh khoảng 500nm, đường kính trung bình trên dưới 100nm. Dạng đầu nhọn thể hiện rõ hơn.

❖ Kết luận

➤ Qua 2 thí nghiệm trên có thể thấy nồng độ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ có ảnh hưởng đến đường kính của các thanh nano ZnO. Cụ thể khi giảm nồng độ Zinc nitrate, đường kính các thanh giảm. Bên cạnh đó, các thanh có xu hướng phát triển dạng đầu nhọn, mật độ thanh thưa thớt.

➤ Điều này có thể được giải thích là do khi giảm nồng độ $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mật độ ion Zn^{2+} trong dung dịch điện phân giảm. Khi tiến hành điện phân, chỉ một lượng nhỏ ion Zn^{2+} có thể về điện cực, và sự lắng đọng của chúng đối với sự hình thành các mặt bên là khó hơn, do đó các thanh có xu hướng giảm đường kính từ phần góc đến đỉnh (đầu nhọn).^[20]

4.3. Khảo sát ảnh hưởng của lớp mầm lên sự hình thành thanh nano ZnO [29][10][27][13][12][6]

Để có thể ứng dụng trong pin mặt trời lai hóa, thanh nano ZnO cần đạt các thông số như đã trình bày ở chương 3: chiều dài (100nm – 150nm); đường kính (30nm – 50nm); khoảng cách giữa các thanh (10nm – 20nm). Qua các thí nghiệm đã tiến hành, chúng tôi nhận thấy hạn chế của các kết quả là việc điều khiển chiều dài và đường kính các thanh để đạt được những thông số mong muốn là chưa tốt cũng như sự định hướng của các thanh nano ZnO trên đế ITO thuần là chưa đạt yêu cầu như mong muốn. Điều này có thể một phần là do sự hợp mạng chưa tốt giữa phần ZnO được hình thành so với đế ITO thuần. Hoặc là do thiếu sự định hướng của các hạt ZnO đóng vai trò là lớp mầm cho sự phát triển của thanh nano^[19].

Về cơ bản, màng ZnO có thể được dùng làm lớp mầm cho sự phát triển của thanh nano ZnO đã được nghiên cứu từ rất lâu^[11]. Nếu để có một lớp mầm trước (màng ZnO thuần) có định hướng (002) tốt thì việc hình thành ZnO lên trên đế sẽ được định hướng và hình thành các mầm ban đầu. Trên cơ sở đó, chúng tôi tiến hành nghiên cứu việc chế tạo thanh nano ZnO trên đế ITO được phủ lớp màng ZnO đóng vai trò là lớp mầm.

Có nhiều phương pháp để tạo lớp màng ZnO (như đã trình ở phần tổng quan) tuy nhiên ở đây chúng tôi lựa chọn phương pháp sol-gel vì đây là phương pháp đơn giản, có thể tạo màng ZnO có độ xốp tốt (rất có lợi cho sự phát triển của thanh nano ZnO lên đó)

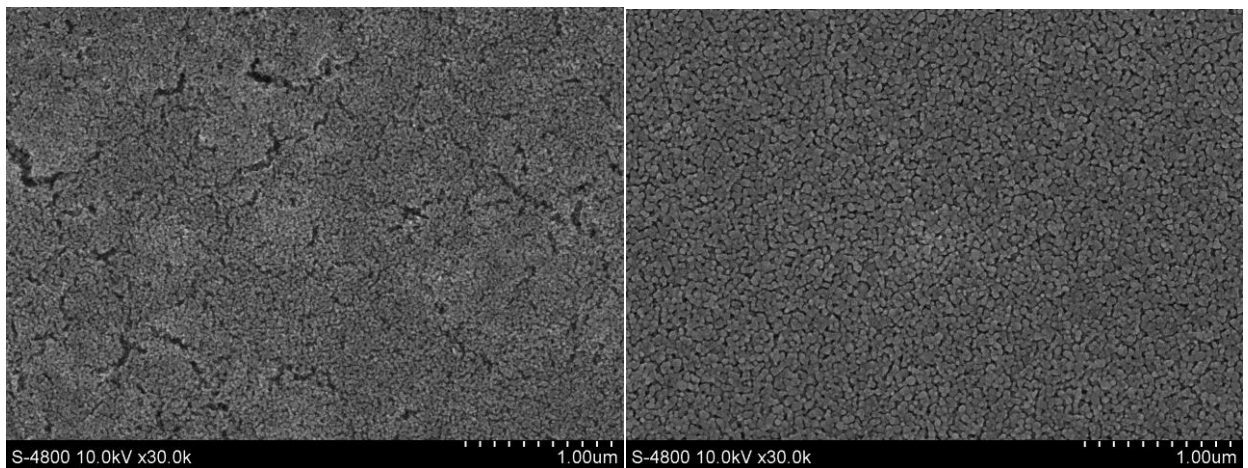
❖ **Mục tiêu đặt ra khi chế tạo lớp màng (màng ZnO)**

- Độ dày lớp màng ZnO khoảng 150nm – 200nm
- Màng có độ đồng đều, kích thước hạt 30nm – 70nm (tiền đề phát triển đường kính cho các thanh nano ZnO), hướng phát triển ưu tiên theo mặt (002).

❖ **Một số kết quả mà nhóm nghiên cứu chúng tôi đã đạt được**

Qua kết quả ở hình 4.8 ta thấy ở mẫu màng 1 lớp, bề mặt màng không đồng đều, có nhiều rãnh đứt gãy (có thể là do độ bám lớp ZnO khi được phủ lên ITO không tốt), nhiều lỗ xộp. Các hạt phát triển không đồng đều, kích thước hạt khoảng 20nm - 40 nm.

Đối với màng 2 lớp, bề mặt màng phát triển rất đồng đều, ít lỗ xộp hơn. Kích thước hạt khoảng 30nm – 50nm. Chính vì thế, ở những phần thí nghiệm sau, chúng tôi sẽ sử dụng màng 2 lớp vào quá trình nghiên cứu.



Hình 4.8. Ảnh SEM lớp màng ZnO trên ITO

a) Màng phủ 1 lớp b) Màng phủ 2 lớp

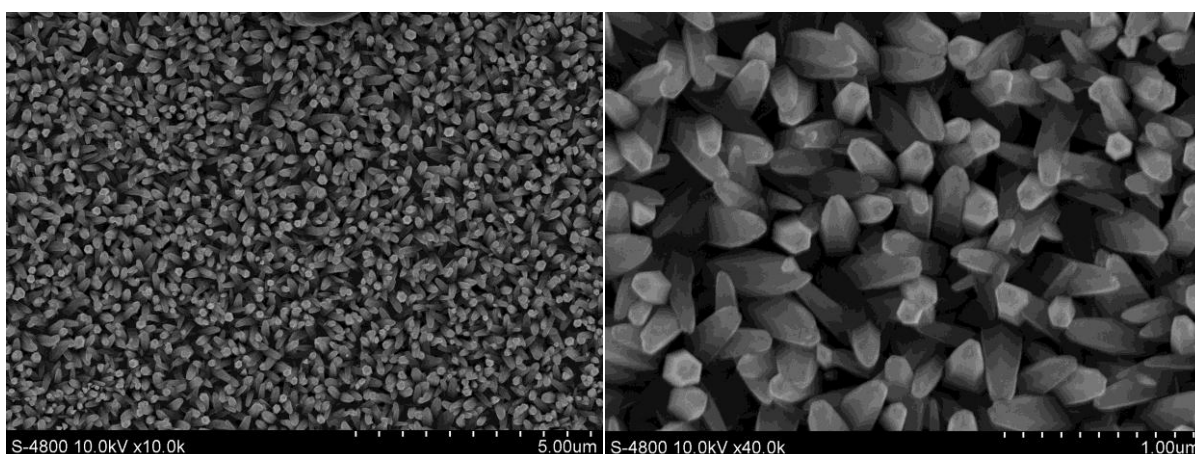
Khi có kết quả lớp màng, chúng tôi sẽ tiến hành điện hóa để tạo thanh ZnO

4.3.1. Khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng step 1 lên quá trình điện phân

Quá trình thí nghiệm được thể hiện ở bảng 4.4.

Bảng 4.4. Khảo sát thay đổi cường độ dòng ở step 1

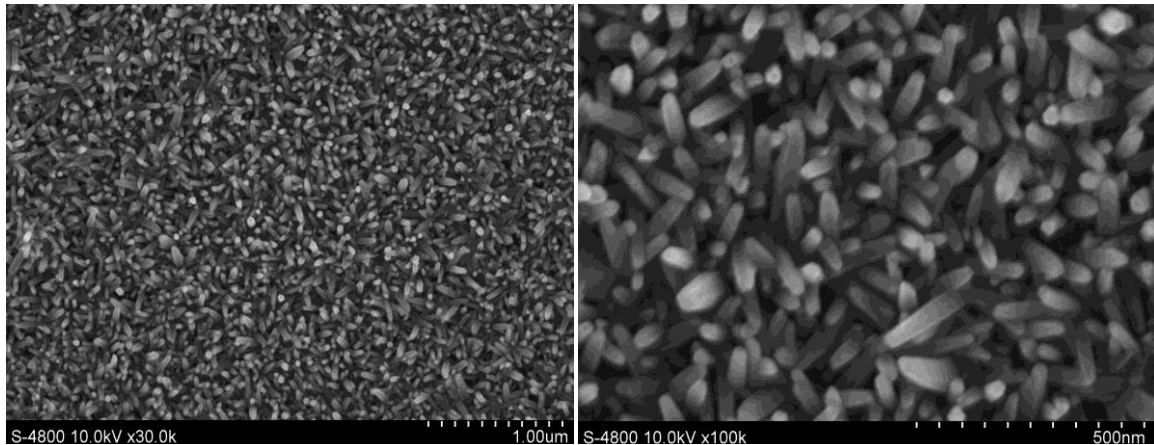
Tên mẫu	Nồng độ mol (mol/l)		Cường độ dòng (mA)		Thời gian (phút)	
	HMTA	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Step 1	Step 2	Step 1	Step 2
M1	0,005	0,005	1	0,15	10	5
M2			0,8			
M3			0,5			
M4			0,3			

4.3.1.1. Mẫu M1**Hình 4.9. Ảnh SEM mẫu M1**

Nhìn vào hình 4.9, có thể thấy các thanh ZnO định hướng khá tốt, chiều dài trung bình khoảng 500nm, đường kính từ 100nm đến 120nm. Tuy nhiên, các thanh có dạng đầu nhọn. Điều này có thể được lý giải, do cường độ dòng lớn, trong khi thời gian điện phân ngắn cho nên các thanh chưa được hình thành 1 cách hoàn chỉnh.

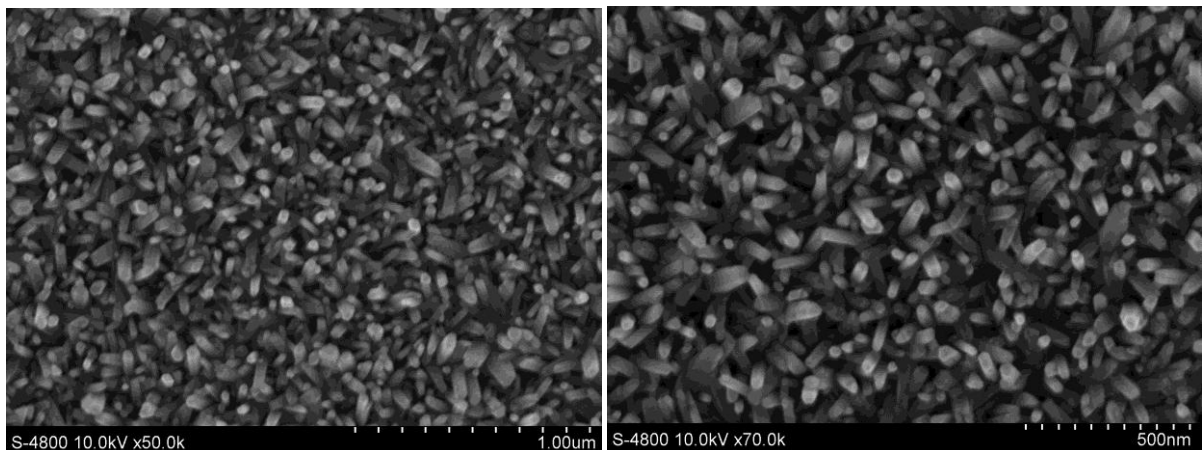
4.3.1.2. Mẫu M2

Độ định hướng của các thanh khá, đường kính khoảng 50nm, chiều dài khoảng 400nm. Các thanh nano ZnO vẫn còn dạng đầu nhọn. Kết quả này thể hiện ở hình 4.10



Hình 4.10. Ảnh SEM mẫu M2

4.3.1.3. Mẫu M3

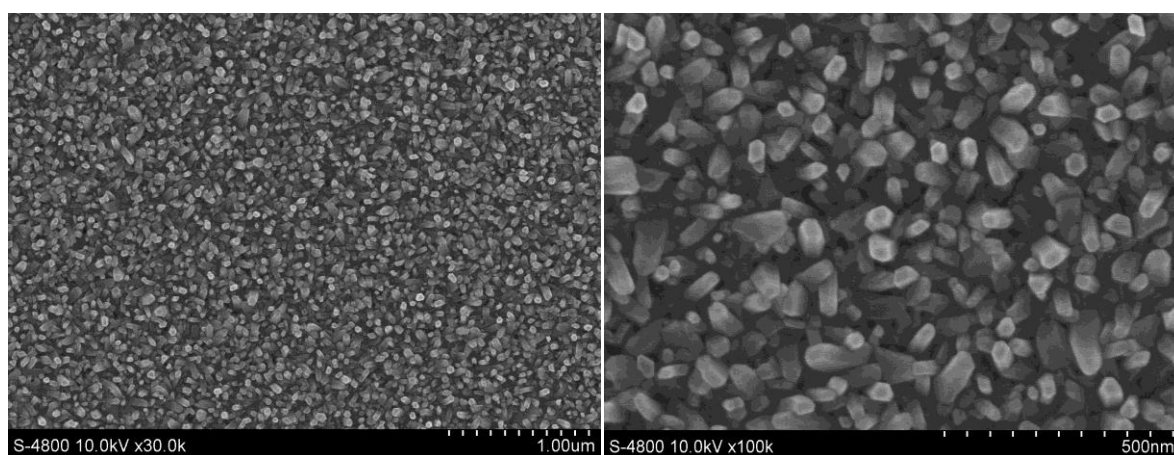


Hình 4.11. Ảnh SEM mẫu M3

Ở hình 4.11, cho thấy độ đồng đều của các thanh khá tốt, chiều dài thanh giảm nhẹ khoảng (350nm - 400nm) so với mẫu M1 và M2 (hình 4.9 và hình 4.10), đường kính nằm trong khoảng 30nm – 50nm. Các thanh có cấu trúc lục lăng, hạn chế được tình trạng đầu nhọn.

4.3.1.4. Mẫu M4

Hình 4.12, có thể quan sát thấy các thanh nano ZnO mọc khá đồng đều. Điểm khác biệt rõ rệt, chiều dài trung bình các thanh đã giảm (~ 380nm), đường kính nằm trong khoảng 30nm – 50nm. Các thanh tạo thành có cấu trúc lục lăng khá rõ, tuy nhiên kích thước các thanh còn chênh lệch khá nhiều.



Hình 4.12. Ảnh SEM mẫu M4

❖ **Kết luận**

Bảng 4.5. Các thông số của thanh ZnO trong khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng step 1 lên quá trình điện phân

Mẫu	Chiều dài (nm)	Đường kính (nm)	Sự đồng đều	Độ định hướng
M1	~500	100 – 120	khá tốt	khá tốt
M2	~400	~50	khá	khá tốt
M3	350 – 400	30 – 50	khá tốt	khá tốt
M4	~380	30 – 50	tốt	khá tốt

Dựa vào các từ hình 4.9 đến 4.12 và bảng 4.5, chúng tôi nhận thấy mẫu M4 có kết quả tốt nhất (đảm bảo chiều dài và đường kính như mục tiêu ban đầu).

4.3.2. Khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng và thời gian step 2 lên quá trình điện phân

Ở thí nghiệm này, chúng tôi sẽ sử dụng thông số step 1 như mẫu M4 và thay đổi thông số step 2.

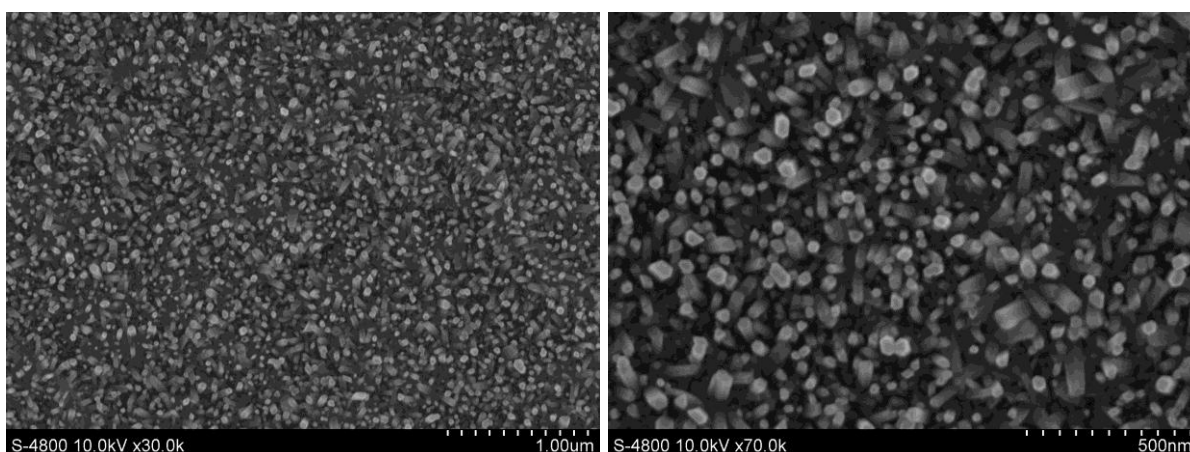
Theo dự đoán, đối với phương pháp điện hóa thực hiện 2 step như trên, step 1 sẽ đóng vai trò điều khiển ion tới cathode để hình thành nên nguồn vật chất đầu tiên. Sau đó step 2 sẽ đóng vai trò hoàn chỉnh dần cấu trúc của vật chất đó. Cường độ dòng càng lớn, thời gian càng dài, mật độ ion về điện cực càng nhiều và nhanh, do đó cấu trúc hình thành sẽ càng lớn. Theo như dự đoán đó, chúng tôi tiến hành thí nghiệm 2 này bằng cách cho giảm cường độ dòng của của step 2 đồng thời tăng thời gian của

bước này (nhằm giúp vật chất có thời gian lắng đọng nhiều hơn, từ đó hoàn chỉnh cấu trúc thanh cần chế tạo).

Bảng 4.6. Khảo sát thay đổi cường độ dòng và thời gian ở step 2

Tên mẫu	Nồng độ mol (mol/l)		Cường độ dòng (mA)		Thời gian (phút)	
	HMTA	Zn (NO ₃) ₂ . 6H ₂ O	Step 1	Step 2	Step 1	Step 2
M5	0,005	0,005	0,3	0,05	10	10
M6						15
M7						20

4.3.2.1. Mẫu M5

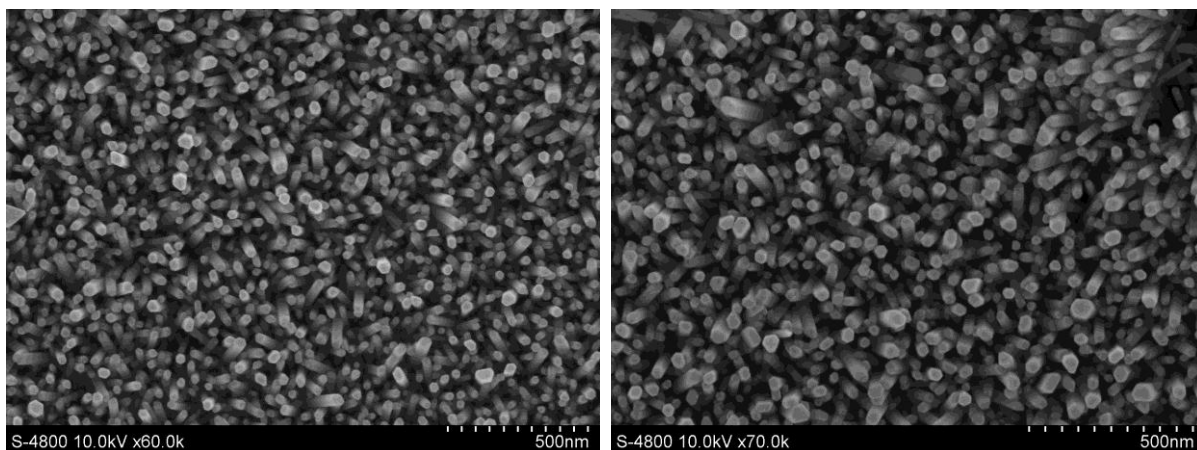


Hình 4.13. Ảnh SEM mẫu M5

Ảnh SEM mẫu M5 thể hiện ở hình 4.13, cho thấy các thanh nano ZnO có độ đồng đều tốt. Chiều dài các thanh khoảng 350nm – 380nm, đường kính 30nm – 50nm. Các thanh thể hiện rõ cấu trúc lục lăng.

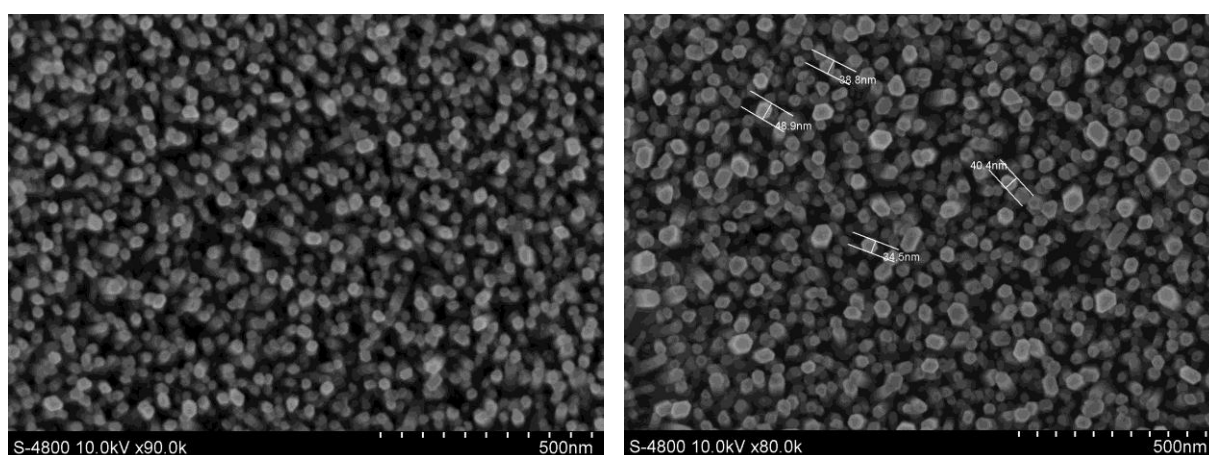
4.3.2.2. Mẫu M6

Các thanh ZnO sau khi tạo thành (hình 4.14) có độ định hướng tốt, mọc đồng đều trên đế. Chiều dài vẫn nằm trong khoảng 330nm – 350nm, đường kính 30nm – 50nm.



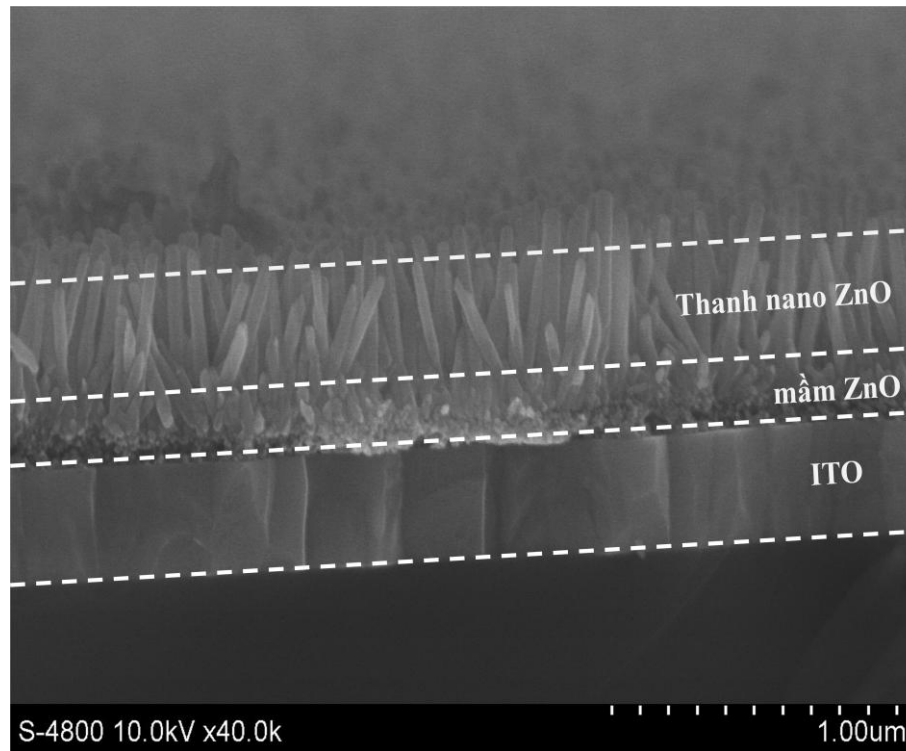
Hình 4.14. Ảnh SEM mẫu M6

4.3.2.3. Mẫu M7



Hình 4.15. Ảnh SEM mẫu M7

Hình 4.15, cho thấy các thanh nano ZnO có độ đồng đều rất tốt, mọc trực giao với đế. Đường kính các thanh nằm trong khoảng 30nm – 50nm. Chiều dài từ 300nm đến 350nm. Các thanh nano thể hiện rõ cấu trúc lục lăng. Về đường kính và chiều dài thanh cũng được thể hiện rõ ở ảnh SEM mặt cắt của mẫu M7 (hình 4.16)



Hình 4.16. Ảnh SEM mặt cắt mẫu M7

❖ **Kết luận**

Bảng 4.7. Các thông số của thanh ZnO trong khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng và thời gian step 2 lên quá trình điện phân.

Mẫu	Chiều dài (nm)	Đường kính (nm)	Sự đồng đều	Độ định hướng
M5	350 – 380	30 – 50	khá tốt	khá tốt
M6	330 – 350	30 – 50	khá tốt	khá tốt
M7	300 – 350	30 – 50	Tốt	Tốt

Qua việc phân tích các kết quả từ hình 4.13 đến 4.16 và thống kê các thông số của thanh ZnO trong khảo sát ảnh hưởng của cường độ dòng và thời gian step 2 lên quá trình điện phân, chúng tôi nhận thấy mẫu M7 đã đáp ứng được các yêu cầu đặt ra ở phần 3.1. Đồng thời, cũng cho thấy, nếu lớp màng có độ đồng đều cao, kích thước hạt màng phù hợp, hướng ưu tiên phát triển (002)...sẽ làm cơ sở cho việc hình thành cấu trúc thanh nano ZnO sau đó.

Cấu trúc thanh sau khi tạo thành có sự giảm mạnh về chiều dài và đường kính. Điều này có thể giải thích, khi dòng điện phân đi qua lớp ITO/ZnO đã bị lớp màng

ZnO cản bớt, từ đó hạn chế sự khuếch tán phần lớn các mật độ ion về cathode, dẫn đến sự suy giảm kích thước của thanh ^[16]. Điều này đã chứng minh sự ảnh hưởng của cường độ dòng điện lên quá trình điện phân.

4.4. Khảo sát sự ảnh hưởng của dung dịch Amoniac (NH₃), và CTAB đến quá trình hình thành các ống nano ZnO ^[25]

Sau khi chế tạo thành công thanh nano ZnO đạt được những yêu cầu đã đề ra, chúng tôi nhận thấy rằng: đối với thanh nano ZnO thì điện tử tự do được sinh ra trong quá trình hấp thụ ánh sáng sẽ di chuyển một chiều theo chiều của các thanh, nên mật mát năng lượng của điện tử bị hạn chế. Tuy nhiên để tận dụng triệt để điều này, chúng tôi đã nghiên cứu ZnO có cấu trúc dạng ống. Ở cấu trúc này ZnO có tiết diện bề mặt lớn hơn rất nhiều so với cấu trúc dạng thanh. Điều này sẽ làm cho vật liệu ZnO được ứng dụng vào pin mặt trời lai hóa có hiệu suất lượng tử cao hơn.

4.4.1 Chỉ sử dụng dung dịch NH₃:

Như đã trình bày ở phần trên, ZnO là tinh thể phân cực và chiều ưu tiên phát triển cho việc hình thành tinh thể là trục c, và đó cũng là chiều xảy ra ăn mòn. NH₃ cũng là một phân tử phân cực, tồn tại một cặp electron độc thân trong cấu hình điện tử của nó, dẫn đến sự bất đối xứng của các tâm điện tích dương và âm. Bởi vì các mặt của ZnO phân cực cũng được tích điện âm/dương nên các phân tử phân cực NH₃ dễ dàng bị thu hút vào. Tại vị trí có độ cong lớn (mật độ điện tích lớn), lực hút tĩnh điện của NH₃ lên thanh nano ZnO cũng lớn, và dẫn đến tốc độ ăn mòn tại vị trí này cao.

Theo cơ chế này, các thanh nano ZnO sẽ bị ăn mòn theo trục c và ngắn dần.

- ♦ Phương trình phản ứng như sau:



- ♦ Phương trình ion:

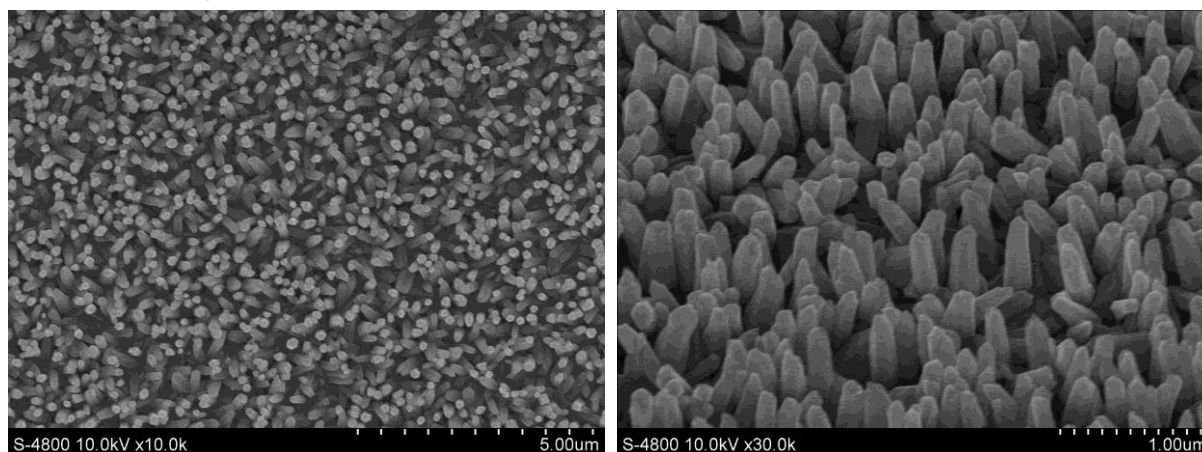


(tạo phức tan trong dung dịch)

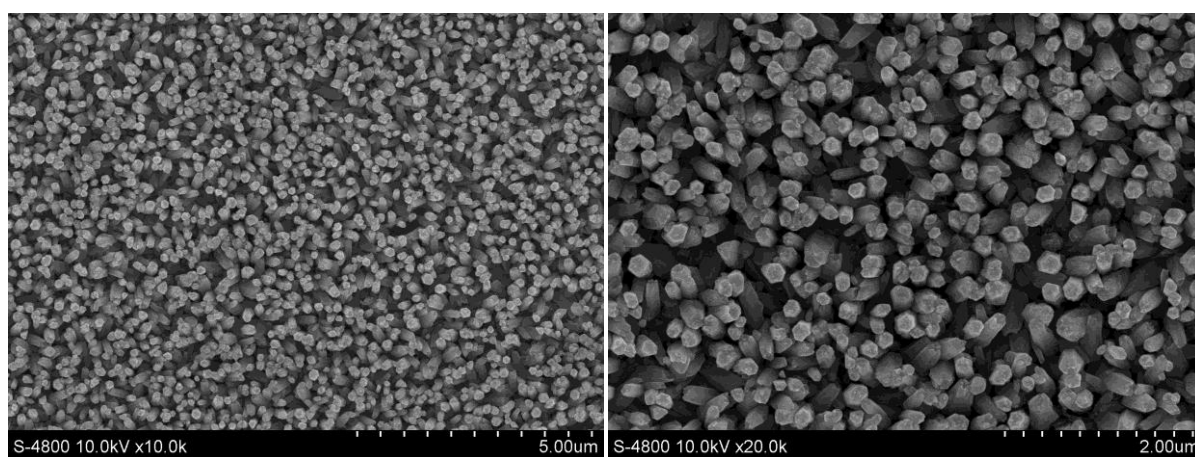
Từ kết quả đã đạt được ở các thí nghiệm trên, chúng tôi thấy việc điều khiển kích thước các thanh nano ZnO rất phức tạp, phải trải qua nhiều giai đoạn, nên trong thử nghiệm chế tạo ống nano ZnO chúng tôi đã lựa chọn các mẫu thanh nano được chế tạo trên đế ITO mà không có lớp mầm (với mục đích kiểm tra khả năng ăn mòn định hướng của NH₃), do đó chúng tôi lựa chọn các mẫu có giá trị về độ dài nhỏ nhất ở thí nghiệm 1 (thí nghiệm 1D – mẫu D4). Chúng tôi cho tiến hành chế tạo một loạt mẫu theo điều kiện mẫu D4 (vì mẫu có chiều dài ngắn nhất) và sau đó cho ăn mòn với dung dịch NH₃. Nồng độ NH₃ được giữ nguyên và thay đổi thời gian ăn mòn.

Bảng 4.8. Tóm tắt điều kiện thực hiện thí nghiệm ăn mòn bằng NH_3

Tên thí nghiệm	Tên mẫu	Nồng độ NH_3 (mol/l)	Thời gian ăn mòn (phút)
Thí nghiệm 3A	D4-O1	0,005	15
Thí nghiệm 3B	D4-O2		30
Thí nghiệm 3C	D4-O3		60

4.4.1.1 Thí nghiệm 3A**Hình 4.17. Ảnh SEM mẫu O1**

Nhìn tổng thể hình 4.17, ta thấy ZnO vẫn còn cấu trúc thanh nano có độ định hướng tốt hơn. Chiều dài có giảm nhẹ (khoảng 400nm – 500nm). Tuy nhiên, đường kính vẫn lớn, (khoảng 150nm - 200nm). Các thanh có dạng lục lăng, nhưng các biên không còn phẳng và rõ như trước khi ăn mòn.

4.4.1.2 Thí nghiệm 3B**Hình 4.18. Ảnh SEM mẫu O2**

Kết quả chụp SEM của mẫu O2 ở hình 4.18 cho thấy, độ định hướng các thanh ZnO tốt. Chiều dài các thanh khoảng 350nm – 400nm. Đường kính các thanh có tăng nhẹ (200 nm – 250nm). Tuy nhiên, các biên của thanh nano vẫn không phẳng.

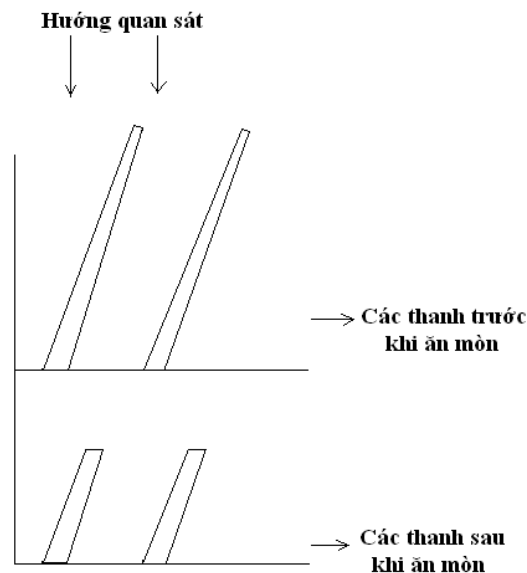
4.4.1.3. Thí nghiệm 3C

Sau khi tiến hành thí nghiệm, theo quan sát chúng tôi thấy phần ZnO không còn bám nhiều trên đế ITO (mẫu sau khi ăn mòn trong suốt). Bên cạnh đó, do sau khi tiến hành thí nghiệm 3B và 3C, chúng tôi dự đoán nếu tiếp tục tăng thời gian ăn mòn, thì chiều dài các thanh nano ZnO sẽ giảm. Đồng thời, đường kính các thanh cũng không giảm, ngược lại có thể tăng thêm). Nếu tiếp tục ăn mòn tiếp NH_3 sẽ phá hủy hết cấu trúc thanh nano ZnO.

❖ Kết luận

➤ Sau khi tiến hành các thí nghiệm, chúng tôi nhận thấy việc cho ăn mòn thanh nano ZnO bằng dung dịch NH_3 sẽ làm giảm chiều dài của các thanh theo trục c, đúng như dự đoán ban đầu.

➤ Việc đường kính của các thanh sau khi ăn mòn có tăng nhẹ có thể được giải thích là do ban đầu, các thanh nano ZnO có cấu trúc lục lăng, nhưng có phần đầu nhỏ và phần góc to (đường kính phần đầu nhỏ hơn so với đường kính phần góc). Do đó, khi bị ăn mòn, chiều dài các thanh ngắn lại đồng nghĩa với đường kính các thanh cũng tăng lên.



Hình 4.19. Ảnh minh họa các thanh nano ZnO trước và sau khi được ăn mòn

➤ Sau khi ăn mòn, các biên của thanh lục lăng không còn rõ, thậm chí bị gồ ghề, có thể là do việc ăn mòn của NH_3 chịu ảnh hưởng lớn của hiệu ứng mũi nhọn (vị trí có đường cong lớn sẽ tập trung điện tích lớn, do đó NH_3 cũng bị thu hút vào vị trí đó nhiều hơn). Ban đầu khi chưa ăn mòn, có thể các thanh nano đã có biên không hoàn toàn phẳng (độ gồ ghề có thể nhỏ), sau khi bị ăn mòn, các vị trí không phẳng này càng thể hiện rõ hơn, độ gồ ghề cũng tăng lên.

➤ Mẫu sau khi được ăn mòn, độ đồng đều và định hướng của các thanh nano ZnO tăng lên có thể được giải thích thông qua 2 nguyên nhân đó là: chiều dài của

các thanh giảm xuống, đồng thời đường kính của các thanh lại tăng lên. Có thể hình dung kết quả này thông qua hình minh họa 4.19. Qua đó ta có thể thấy NH_3 là chất ăn mòn có định hướng (ăn mòn lớn nhất theo hướng c, cũng là hướng phát triển mạnh của tinh thể ZnO).

➤ Như vậy việc chỉ sử dụng NH_3 để ăn mòn thanh nano ZnO vẫn chưa hình thành được dạng ống nano ZnO mà còn làm cho thanh ZnO bị gồ ghề bề mặt xung quanh, làm giảm độ tinh thể của ZnO . Để khắc phục được kết quả trên, chúng tôi đã sử dụng thêm chất hoạt động bề mặt (CTAB) nhằm giảm đáng kể sự ăn mòn của NH_3 đến biên của các thanh nano, qua đó tạo điều kiện thuận lợi để NH_3 ăn mòn định hướng để tạo ra các ống nano ZnO .

4.4.2. Sử dụng hỗn hợp dung dịch NH_3 +CTAB :

Giải thích:

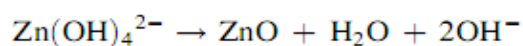
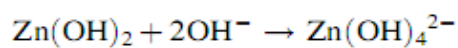
Như đã trình bày ở phần tổng quan, CTAB là một chất hoạt động bề mặt dương. Khi CTAB được hòa tan trong nước hoặc ethanol, nó sẽ trở thành ion CTA^+ và Br^- . Ngoài ra ZnO có sự phân cực tinh thể, có các mặt tích điện dương và tích điện âm trên tinh thể do sự phân bố không đồng đều của nguyên tử Zn và nguyên tử Oxi dọc theo trục phân cực của nó, mặt phân cực dương (0001) sẽ bị chiếm đóng bởi các nguyên tử Zn, trong khi đó mặt phân cực âm (0001 $^-$) được phân bố bởi các nguyên tử Oxi. Vì thế CTA^+ và Br^- sẽ ảnh hưởng đến hình thái của ZnO bằng lực hút tĩnh điện. Mặt khác Ctab có thể hình thành các mixen và mixen đóng vai trò rất quan trọng trong việc tạo nên hình thái của ZnO cấu trúc nano.

Ion dương CTA^+ có một đầu dài kỵ nước trong khi đó các đơn tinh thể ZnO được hình thành dưới dạng $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ như vậy cặp ion CTA^+ và $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ có thể được hình thành do có lực tương tác tĩnh điện giữa chúng. Phần ưa nước hướng ra ngoài nước, phần kỵ nước chụm lại trên các thanh rod, bao xung quanh các thanh rod.

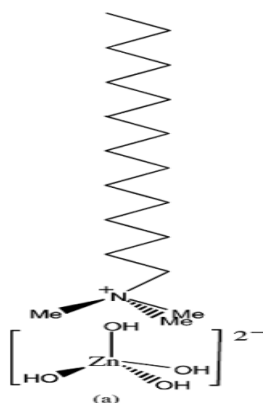
+ Quy trình pha chế dung dịch thí nghiệm: Dung dịch NH_4OH có ghi trên lọ là 10% m (tồn tại dạng dung dịch), CTAB ở dạng bột

- Dung dịch NH_4OH : Cho 2g x10%=0,2g NH_4OH vào 49,8g H_2O vào cùng 1 lọ và khuấy từ trong vòng 15 phút
- Dung dịch CTAB : Cho 0,2g CTAB vào 49,8g H_2O vào lọ thứ 2 và cũng khuấy từ trong vòng 15 phút
- Trộn 2 lọ dung dịch trên (NH_4OH và CTAB) vào nhau và để ngoài không khí, ở nhiệt độ thường khoảng 1h30phút, sau đó mới tiến hành ăn mòn

+ Phản ứng hình thành $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$



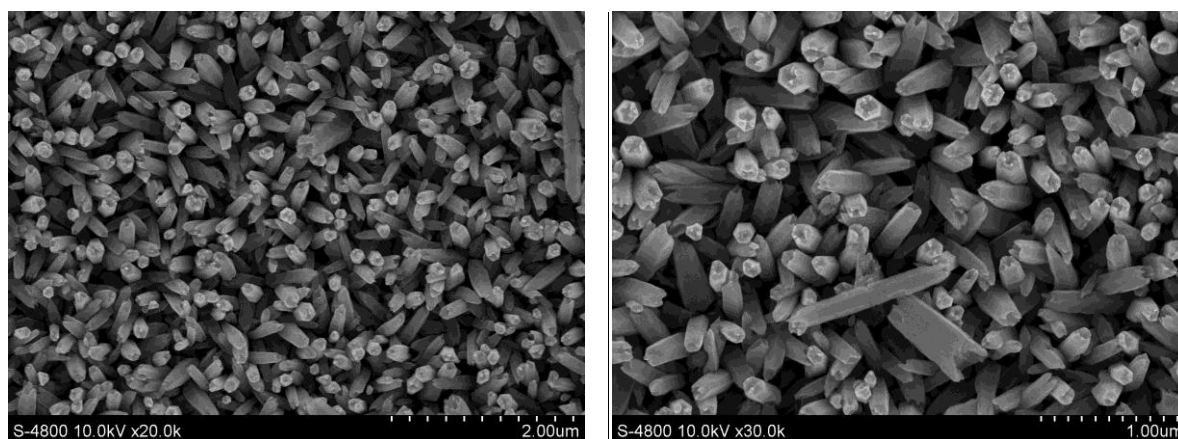
Công thức thể hiện sự kết hợp của cặp ion CTA⁺ và [Zn(OH)₄]²⁻ bao quanh các thanh ZnO



Bảng 4.9. Tóm tắt điều kiện thí nghiệm ăn mòn bằng (NH₃ + CTAB)

Tên thí nghiệm	Tên mẫu	Tỉ lệ mol NH ₃ và CTAB	Thời gian ăn mòn (giờ)
Thí nghiệm 3D	D4-S1	1:1	3.5
Thí nghiệm 3E	D4-S2		5
Thí nghiệm 3F	M7-S7		3.5

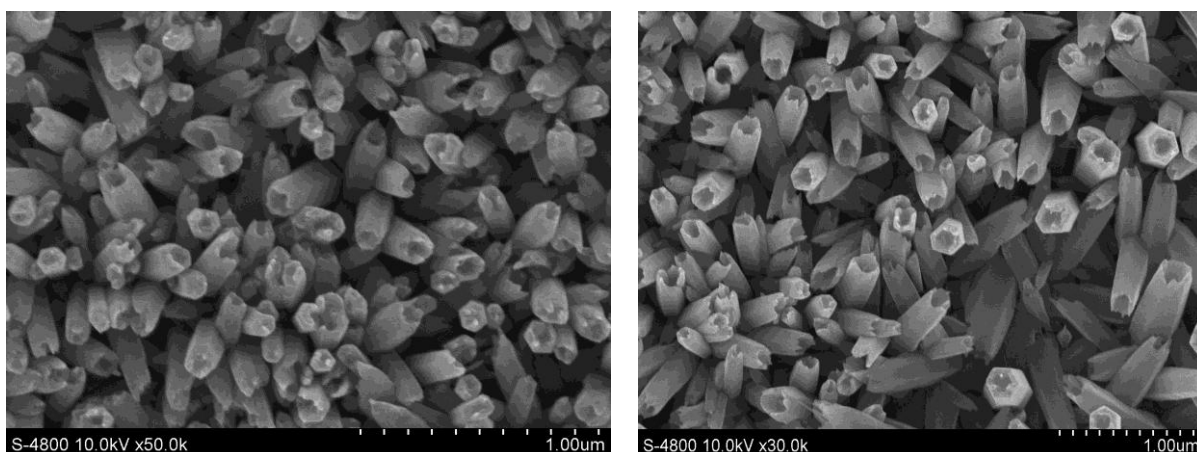
4.4.2.1 Thí nghiệm 3D:



Hình 4.20 Ảnh SEM mẫu D4-S1

Qua kết quả trên ta thấy, khi có sử dụng thêm CTAB, các thanh ZnO không chỉ ngăn lại mà còn giữ nguyên được cấu trúc lục lăng xung quanh, không bị gò ghề bề mặt giống như các thí nghiệm trước, qua đó ta cũng thấy các thanh ZnO bị ăn mòn từ trên xuống, dần hình thành các ống ZnO.

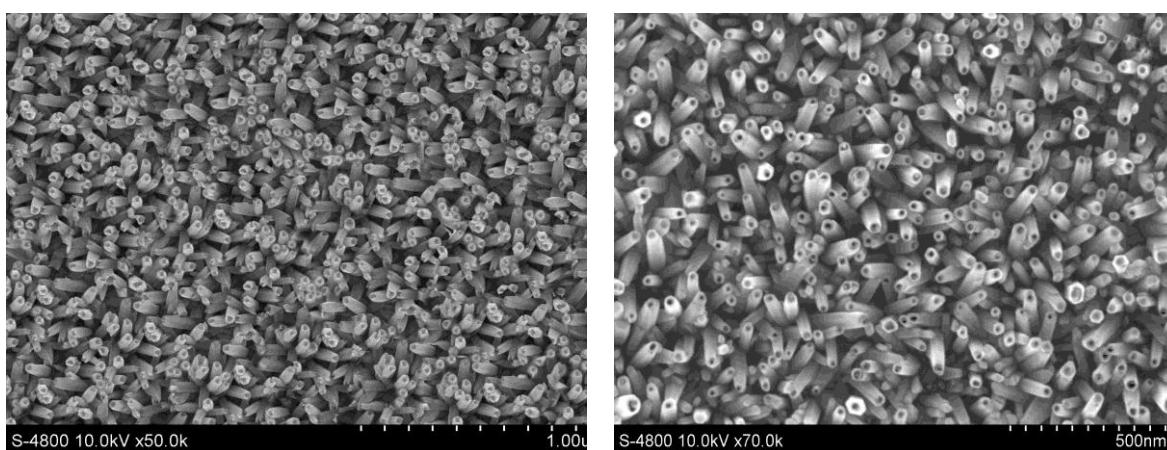
4.4.2.2 Thí nghiệm 3E:



Hình 4.21: Ảnh SEM mẫu D4-S2

Từ kết quả SEM hình 4.21, ta thấy các thanh ZnO bị ăn mòn ở giữa thanh, và đã hình thành cấu trúc dạng ống, bề mặt xung quanh vẫn còn cấu trúc lục lăng khá rõ, với thời gian ăn mòn tăng lên làm cho NH_3 ăn sâu vào các thanh để lại các ống nano ZnO khá rõ nét.

4.4.2.3 Thí nghiệm 3F:



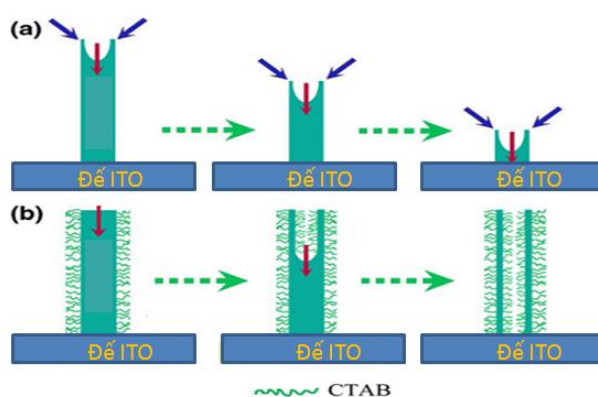
Hình 4.22: Ảnh SEM mẫu M7-S7

Ở thí nghiệm này chúng tôi sử dụng mẫu M7(có cấu trúc thanh tốt nhất) để tiến hành ăn mòn tạo cấu trúc ống, qua (hình 4.22) ta thấy rõ cấu trúc dạng ống được thể hiện rất rõ, các ống đạt được chiều dài và đường kính giống như các thanh (chiều dài khoảng 350nm, đường kính từ 30-50nm), độ đồng đều cao. Tuy nhiên độ định hướng vẫn chưa tốt bằng các thanh.

Kết luận:

Qua các thực nghiệm trên, ta thấy sự quan trọng của chất hoạt động bề mặt CTAB và dung dịch ăn mòn định hướng Amoni. Nếu không có CTAB thì rod sẽ bị ăn mòn càng lúc càng ngắn dần, dẫn đến sẽ ăn hết các rod, còn nếu có quá nhiều CTAB sẽ chặn bớt quá trình ăn mòn, làm giảm sự hình thành dạng ống ZnO. Ngoài ra lượng amoni được sử dụng trong quá trình ăn mòn rất quan trọng, nên sử dụng vừa đủ, nếu quá nhiều lượng amoni sẽ phá hủy hết các rod, còn nếu quá ít sẽ không ảnh hưởng đến quá trình thay đổi hình thái của ZnO

ZnO là tinh thể phân cực, và mặt (0001) hướng dọc theo trục c luôn là hướng phát triển mạnh của tinh thể ZnO và cả quá trình ăn mòn, thêm vào đó việc ăn mòn bằng NH_3 phụ thuộc rất nhiều vào hiệu ứng đường cong



a. Ăn mòn chỉ dùng NH_3) b. Ăn mòn bằng $\text{NH}_3 + \text{CTAB}$

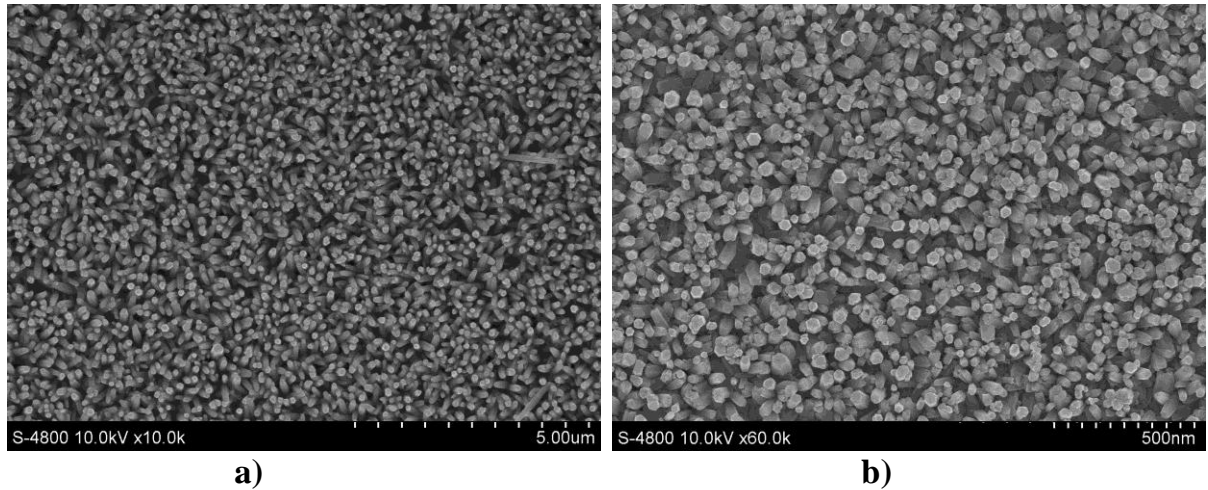
Hình 4.23. Hình vẽ mô tả quá trình ăn mòn tạo ống nano ZnO

4.5. Phân tích mẫu nano ZnO được tạo thành

Để có thể ứng dụng trong việc chế tạo pin mặt trời, cấu trúc thanh nano ZnO tạo ra phải đáp ứng một số yêu cầu về tính chất như độ bền, độ bám dính, cấu trúc tinh thể, tính chất quang, điện... Vì thế, chúng tôi tiến hành khảo sát các thông số đặc trưng dựa trên các mẫu M7 (thanh nano), S7 (ống nano) tạo thành trên đế ITO.

4.5.1. Phương pháp đánh siêu âm

Để có căn cứ khẳng định độ bám dính tốt của các thanh nano ZnO chế tạo bằng phương pháp điện hóa, chúng tôi tiến hành khảo sát độ bám dính bằng phương pháp đánh siêu âm. Máy siêu âm chúng tôi dùng để khảo sát độ bám dính, tại bộ môn Vật lý ứng dụng, ĐH KHTN. Tần số sử dụng là 40MHz, khảo sát trong 4 phút.

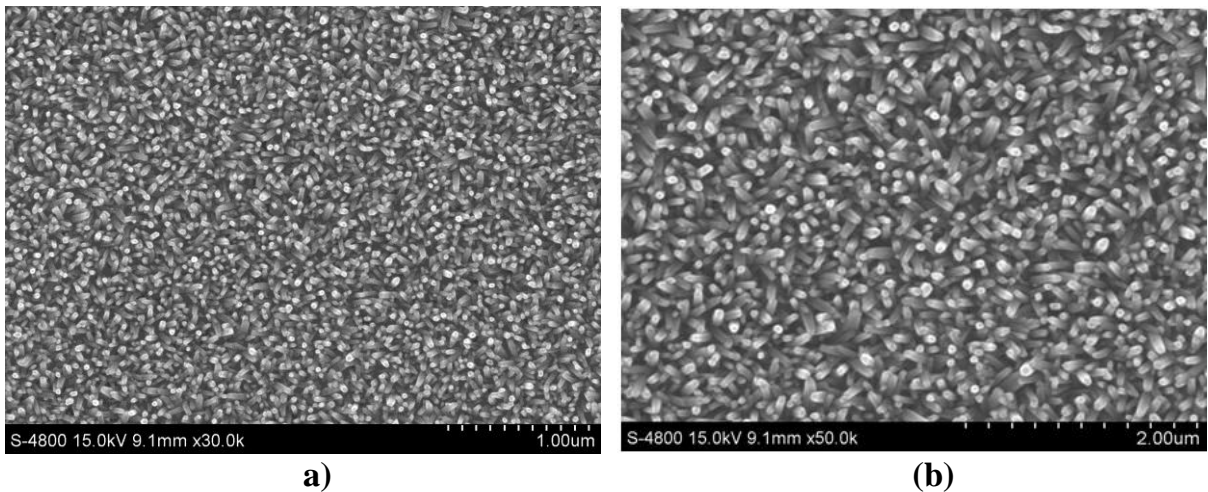


Hình 4.24. Ảnh SEM của mẫu M7 trước và sau đánh siêu âm
a) Trước khi khảo sát b) Sau khi khảo sát

Quan sát ảnh SEM trên hình 4.24, ta thấy sau khi tiến hành khảo sát, cấu trúc các thanh nano không thay đổi trên diện rộng, không bong tróc khỏi đế.

4.5.2. Phương pháp spin

- Hệ thống máy spin chúng tôi sử dụng thuộc phòng thí nghiệm Màng mỏng, khoa KHVLT trường ĐH KHTN.
- Tốc độ khảo sát: 1100 vòng/phút, kéo dài trong 1 phút. Kết quả như sau:

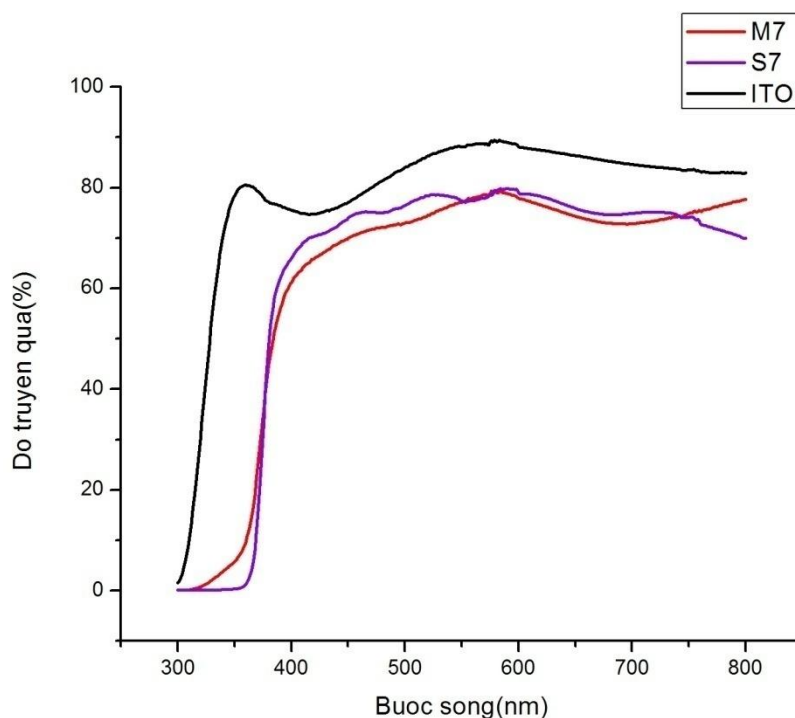


Hình 4.25. Ảnh SEM mẫu M7 trước và sau khi spin
a) Trước spin b) Sau spin

Hình 4.25 cho thấy, nhìn chung các thanh nano không bị bong tróc sau quá trình khảo sát.

4.5.3. Khảo sát độ truyền qua (UV-vis) của các mẫu:

Tiến hành khảo sát độ truyền qua tại phòng thí nghiệm Quang phổ 2 (Bộ môn Vật lý Ứng dụng, Khoa Vật lý – Vật lý kỹ thuật, trường ĐH. Khoa học Tự Nhiên).

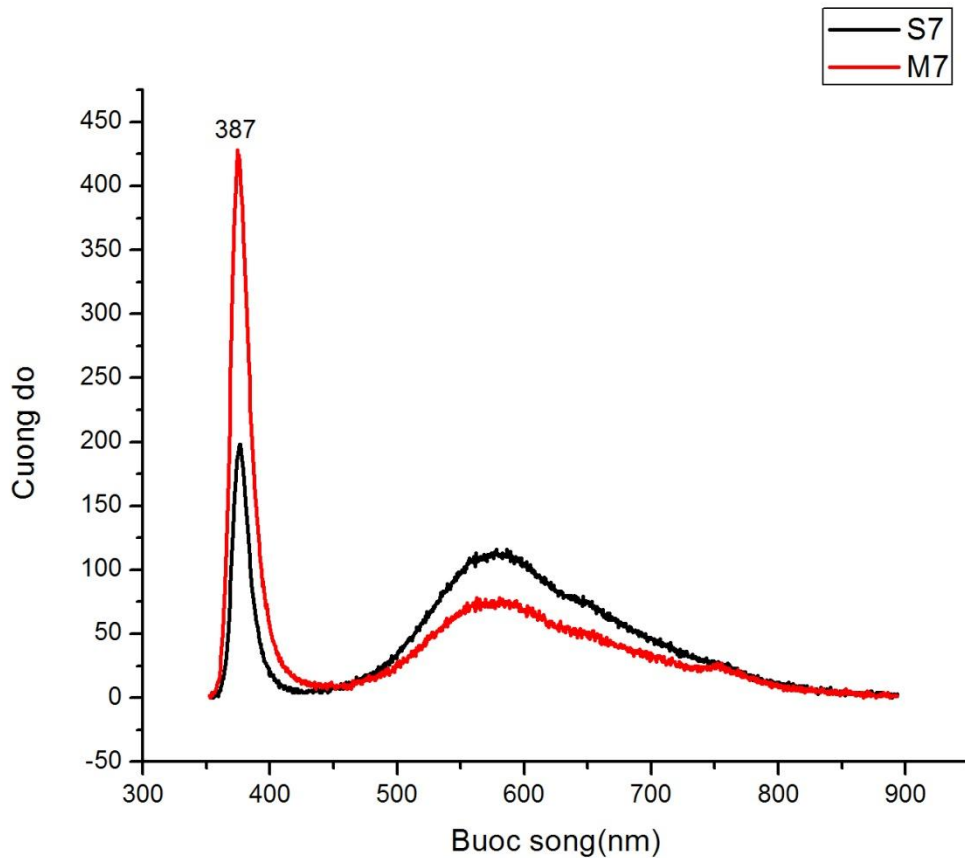


Hình 4.26. Phổ truyền qua của mẫu M7 (thanh nano), S7 (ống nano), ITO

➤ Kết quả phổ truyền qua của mẫu M7 (thanh nano ZnO) được biểu diễn ở hình 4.26, cho thấy độ truyền qua của vật liệu trong vùng khả kiến khoảng 70÷75%. Điều này có thể giải thích, do mẫu M7 có chiều dài thanh tương đối ngắn (300-350nm), đường kính các thanh nhỏ trong khoảng từ 30-50nm, độ đồng đều cao và mọc trực giao với đế.

➤ Đối với mẫu S7 (ống nano ZnO) cho thấy độ truyền qua trong vùng khả kiến cao hơn so với mẫu M7, điều này được giải thích là do thanh ZnO bị ăn mòn bằng dung dịch Amoniac nên chiều dài của thanh đã giảm đáng kể.

4.5.4. Kết quả đo Quang phát quang (phổ PL)

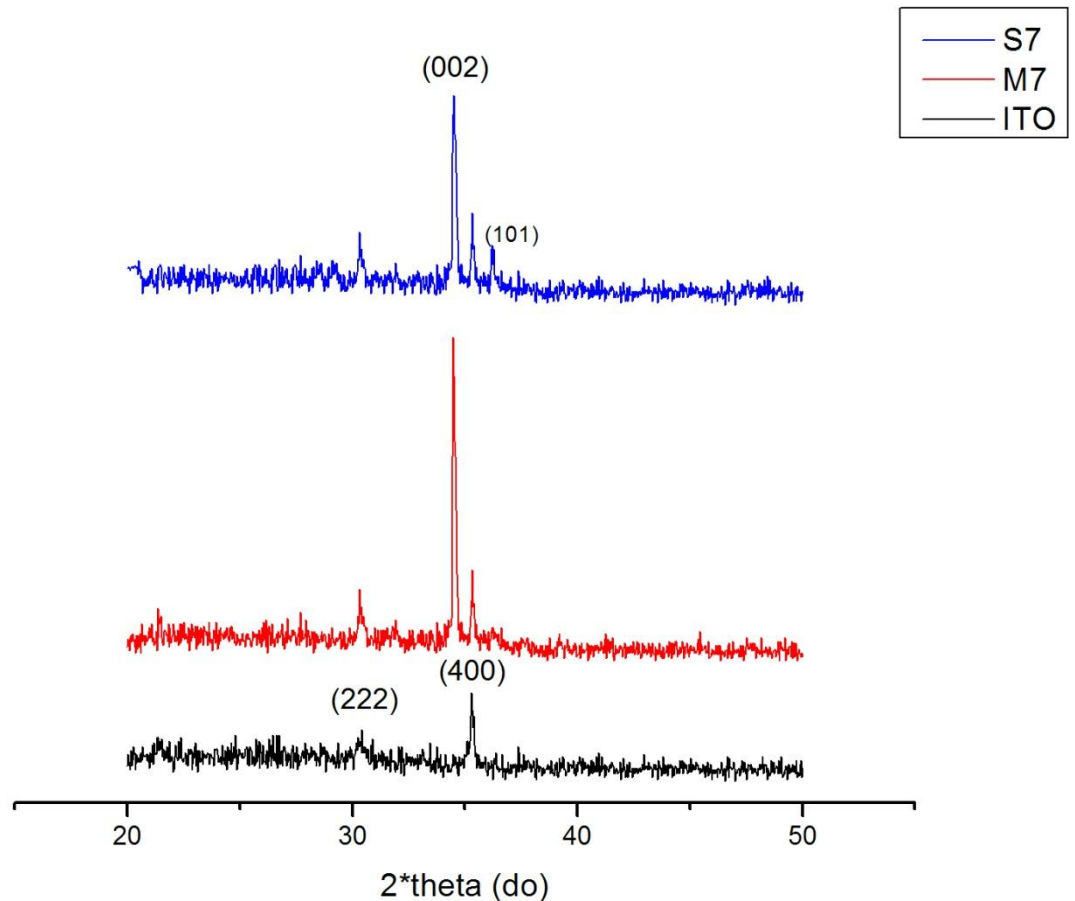


Hình 4.27. Phổ PL của mẫu M7 và mẫu S7

Hình 4.27 biểu diễn phổ PL của mẫu M7, được kích thích bởi bước sóng 325nm tại nhiệt độ phòng. Kết quả nhận được cho thấy có sự xuất hiện của đỉnh phổ cường độ mạnh ở bước sóng 387 nm, đặc trưng cho ZnO. Ngoài ra, ta còn thấy một vùng phổ trải rộng từ 550 nm đến 600 nm (đây là phát quang ở các mức sâu gây ra bởi các khuyết tật oxi). Sở dĩ có sự xuất hiện của vùng phổ này là do sự suy giảm kích thước của các thanh ZnO, dẫn đến sự sai hỏng, khuyết tật trong cấu trúc tạo nên sự phát quang ở vùng bước sóng 550-600nm. ^[21]

Ở cấu trúc dạng ống có sự suy giảm nhiều về cường độ phát quang, điều này được giải thích là do sự không đồng nhất giữa các thanh trong quá trình ăn mòn hóa học và thêm nữa là do ảnh hưởng của các phân tử chất hoạt động bề mặt ^[25]. Nhưng nhìn chung ZnO có cấu trúc dạng ống được tạo bằng phương pháp này vẫn đảm bảo về cấu trúc và độ tinh thể

4.5.5. Kết quả chụp nhiễu xạ tia X (phổ XRD)



Hình 4.28. Phổ XRD của mẫu M7, S7 và ITO

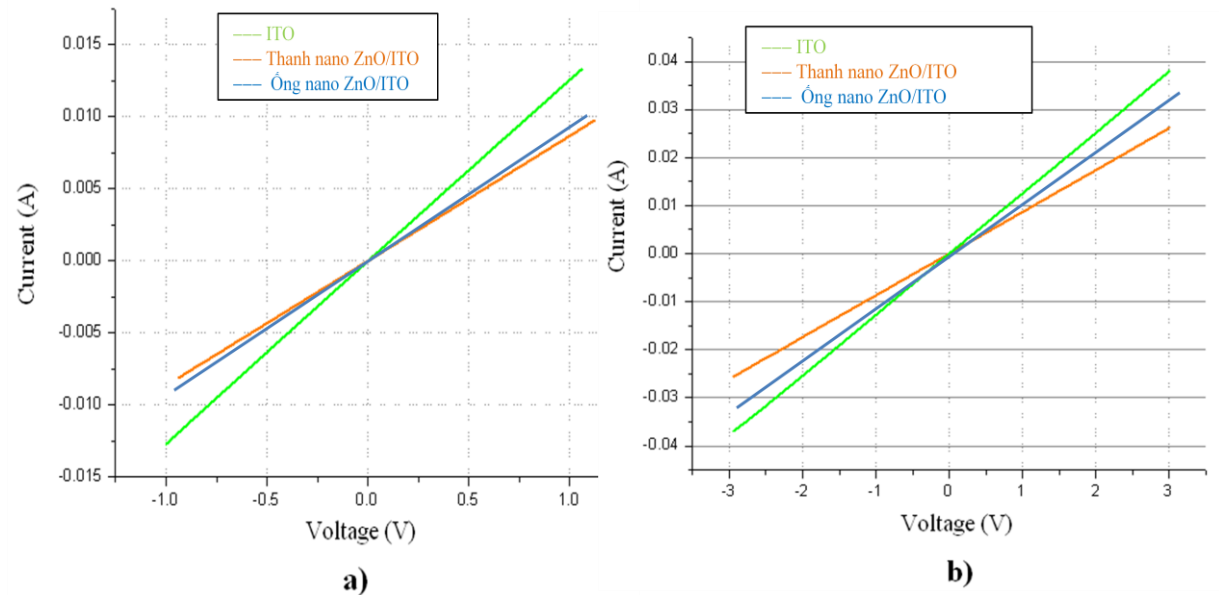
Trên hình 4.28, phổ nhiễu xạ xuất hiện các đỉnh đặc trưng của ZnO là (002), (101) tương ứng với các góc 2θ là $34,38^\circ$, $36,18^\circ$ [19]. Trong đó đỉnh (002) có cường độ lớn nhất so với 3 đỉnh còn lại. Như vậy, thanh nano ZnO có cấu trúc đơn tinh thể và phát triển ưu tiên theo mặt (002), đây cũng chính là hướng phát triển mạnh của ZnO, mẫu có cấu trúc lục giác xếp chặt.

Ở mẫu S7 (ống nano ZnO) đều thể hiện các mặt mạng ZnO, tuy nhiên cường độ các peak này không cao, điều này có thể được giải thích là do ở cấu trúc dạng ống này các thanh bị ăn mòn nên biên các thanh không còn phẳng như mẫu thanh nano vì vậy đã làm giảm bớt độ tinh thể của thanh. Thêm vào đó các mặt còn lại của thanh và ống nano như : (101)... cũng được thể hiện nhưng với cường độ thấp. Ngoài ra ta còn thấy các mặt (222) và (400) ở các góc 30.5° và 35.46° của ITO.

4.5.6. Đặc trưng I – V của thanh nano và ống nano ZnO trên đế ITO^[4]

Như đã trình bày ở những phần trước, Thanh và ống nano ZnO ứng dụng trong PMT đóng vai trò là kênh dẫn, truyền dẫn điện tích trong lớp hữu cơ ra điện cực ngoài. Vì thế, giữa lớp ZnO và ITO cần phải có tiếp xúc ohmic thật tốt. Chúng tôi tiến hành đo đặc trưng I-V nhằm kiểm chứng khả năng dẫn của ZnO.

Kết quả



Hình 4.29. Đường đặc trưng I-V của màng ITO, và thanh, ống nano ZnO trên đế ITO

a) Áp thế -1V đến 1V b) Áp thế từ -3V đến 3V

Từ kết quả trên hình 4.29, có thể kết luận tiếp xúc giữa các thanh, ống nano ZnO và ITO là tiếp xúc Ohmic. Qua đó, hai lớp nano ZnO này có thể đóng vai trò là kênh dẫn tốt giữa lớp ITO và điện cực ngoài.

KẾT LUẬN VÀ HƯỚNG PHÁT TRIỂN

A. Kết luận

1. Những kết quả đạt được của đề tài

- Đã khảo sát được sự ảnh hưởng nồng độ của các thành phần chất điện phân lên sự hình thành thanh nano ZnO trên đế ITO thuần.
- Đã khảo sát được sự ảnh hưởng của lớp mầm ZnO lên sự hình thành thanh nano ZnO.
- Trên cơ sở đế ITO được phủ mầm ZnO, chúng tôi đã điều khiển được việc chế tạo thanh nano ZnO thỏa các tiêu chí về chiều dài (300-350 nm), đường kính (30-50 nm), độ truyền qua cao (khoảng 70%), độ định hướng và đồng đều cao (thông qua việc điều khiển cường độ dòng và thời gian điện phân), đáp ứng được cho yêu cầu chế tạo pin mặt trời lai hóa (cấu trúc dị chất nano hữu cơ/vô cơ)
- Đã chế tạo thành công cấu trúc ống nano ZnO bằng phương pháp ăn mòn hóa học có định hướng các thanh nano.
- Đã khảo sát được các tính chất quang, điện, cấu trúc tinh thể... của các thanh và ống nano ZnO và đặc trưng I – V của cấu trúc ITO/thanh nano ZnO và ITO/ống nano ZnO. Cấu trúc này có thể ứng dụng làm điện cực cho pin mặt trời có cấu trúc lai hóa.

2. Hạn chế

- Chưa điều khiển hoàn toàn được việc chế tạo thanh nano ZnO trên đế ITO thuần.
- Các kết quả phân tích mẫu còn hạn chế. Đặc biệt ở kết quả ảnh SEM, do kích thước các thanh và ống khá nhỏ nên chưa có cách xác định một cách chính xác các thông số (như chiều dài, độ dày, khoảng cách giữa các thanh ...)

B. Hướng phát triển

- Tiếp tục nghiên cứu, hoàn thiện các thông số ảnh hưởng và chế tạo lớp mầm ZnO trên đế ITO, nhằm đạt được cấu trúc thanh và ống nano ZnO tốt hơn.
- Hoàn thiện các kết quả phân tích mẫu: các kết quả chụp mặt cắt ngang, đặc trưng I – V, xác định độ dẫn của cấu trúc thanh và ống...
- Nghiên cứu việc chế tạo lớp polymer dẫn, kết hợp với cấu trúc thanh, ống nano ZnO ứng dụng cho việc chế tạo hệ pin mặt trời lai hóa.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

A. TÀI LIỆU TIẾNG VIỆT

- [1] Nguyễn Hoàng Hải (2007), “Các hạt nano kim loại”, *tạp chí Vật lý Việt Nam*, tập 1, số 1, trang 10.
- [2] Đinh Sỹ Hiền (2007), *Linh kiện bán dẫn*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, TP. HCM.
- [3] Võ Văn Hoàng (2006), *Vật lý kim loại*, Nhà xuất bản Đại học Quốc gia, TP. HCM.

B. TÀI LIỆU NƯỚC NGOÀI

- [4] Ahsanulhaq Q., Kim J.H., Hahn Y.B. (2012), “Etch-free selective area growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by economical polymer mask for large-area solar cell applications”, *Solar Energy Materials & Solar Cells* 98, pp. 476 – 481.
- [5] Dixit H., Saniz R., Lamoe D. and Par toens B (2010), “The quasiparticle band structure of zincblende and rocksalt ZnO” *J. Phys.: Condens. Matter* 22 125505 (7pp)
- [6] Giri P.K., Dharaa S., Chakrabortya R. (2010), “Effect of ZnO seed layer on the catalytic growth of vertically aligned ZnO nanorod arrays”, *Materials Chemistry and Physics* 122, pp. 18 – 22.
- [7] Gupta J., Barickl K.C., Bahadur D. (2011), “Defect mediated photocatalytic activity in shape-controlled ZnO nanostructures”, *Journal of Alloys and Compounds* 509, pp. 6725 – 6730.
- [8] Hames Y., Alpaslan Z. (2010), “Electrochemically grown ZnO nanorods for hybrid solar cell applications”, *Solar Energy* 84, pp. 426 – 431.
- [9] Hsieh C.T, Yang S.Y., Lin J.Y. (2010), “Electrochemical deposition and superhydrophobic behavior of ZnO nanorod arrays”, *Thin Solid Films* 518, pp. 4884 – 4889.
- [10] Kim H., Moon J.Y., Lee H.S. (2011), “Temperature Dependence of the Growth of ZnO Nanorod Arrays by Electrochemical Deposition”, *Electronic Materials Letters*, pp. 59 - 62.
- [11] Kumar P.S., Paik P. (2012), “Biodegradability study and pH influence on growth and orientation of ZnO nanorods via aqueous solution process”, *Applied Surface Science* 258, pp. 6765 – 6771.
- [12] Lee G.J., Min S.K., Oh C.H., Lee Y.P., Lim H., Cheong H., Nam H.J., Hwangbo C.K., Min S.K., Han S.H. (2011), “Effects of Seed Layers on Structural, Morphological, and Optical Properties of ZnO Nanorods”, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 11, pp. 511 – 517.

- [13] Lin Y., Yang J., Zhou X. (2011), "Controlled synthesis of oriented ZnO nanorod arrays by seed-layer-free electrochemical deposition", *Applied Surface Science* 258, pp. 1491 – 1494.
- [14] Lin L., Zhain T., Bando Y., Golberg D. (2012), "Recent progress of one-dimensional ZnO nanostructured solar cells", *Nano Energy* 1, pp. 91 – 106.
- [15] Lili Yang (2008) , "Synthesis and optical properties of ZnO nanostructures" *Physical Electronic Division* SE-601 74
- [16] Liu Z., Lei E., Ya J., Xin Y. (2009), "Growth of ZnO nanorods by aqueous solution method with electrodeposited ZnO seed layers", *Applied Surface Science* 255, pp. 6415 – 6420.
- [17] Ma X., Zhang H., Ji Y., Xu J., Yang D. (2005), "Sequential occurrence of ZnO nanoparticles, nanorods, and nanotips during hydrothermal process in a dilute aqueous solution", *Materials Letters* 59, pp. 3393 – 3397.
- [18] Morkoç, H. and Özgür, Ü. (2009) "Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology" , Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany
- [19] Orhan N., Baykul M.C. (2012), "Characterization of size-controlled ZnO nanorods produced by electrochemical deposition technique", *Solid-State Electronics, Article in press*.
- [20] Paraguay-Delgado F., López A., Alarcón J., Estrada W. (2010), "Synthesis and characterization of ZnO nanorod films for photocatalytic disinfection of contaminated water", *Thin Solid Films* 519, pp. 729 – 735.
- [21] Sima M., Vasile E. (2012), "Preparation of nanostructured ZnO nanorods in a hydrothermal – electrochemical process", *Thin Solid Films* 520, pp. 4632 – 4636.
- [22] Sridevi D * and Rajendran K V (2009), "Synthesis and optical characteristics of ZnO nanocrystals" *Bull. Mater. Sci.*, Vol. 32, No. 2, pp. 165 – 168.
- [23] Vernardou D., Kenanakis G., Couris S., Koudoumas E., Kymakis E., Katsarakis N. (2007), "pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth", *Thin Solid Films* 515, pp. 8764 – 8767.
- [24] Wagner R.S., Ellis W.C. (1964), "Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth" *Appl. Phys. Lett.* 4, pp. 89.
- [25] Wang H., Li M., Jia L., Li L. (2010), "Surfactant – assisted in situ chemical etching for the general synthesis of ZnO nanotubes array", *Nanoscale Res. Lett.* 5, pp. 1102 – 1106.

- [26] Wang J.X., Sun X.W., Yyang, Huang H., Lee Y.C., Tan O.K., Vayssieres L. (2006) “Hydrothermally grown oriented ZnO nanorod arrays for gas sensing applications”, *Nanotechnology* 17, pp. 4995 – 4998.
- [27] Wu F., Yue W., Cui Q., Liu C., Qiu Z., Shen W., Zhang H., Wang M. (2012), “Performance correlated with device layout and illumination area in solar cells based on polymer and aligned ZnO nanorods”, *Solar Energy* 86, pp. 1459–1469.
- [28] Xu F., Lu Y., Xie Y., Liu Y. (2009), “Controllable morphology evolution of electrodeposited ZnO nano/micro-scale structures in aqueous solution”, *Materials and Design* 30, pp. 1704 – 1711.
- [29] Xu F., Lu Y., Xia L., Xie Y., Dai M., Liu Y. (2009), “Seed layer-free electrodeposition of well-aligned ZnO submicron rod arrays via a simple aqueous electrolyte”, *Materials Research Bulletin* 44, pp. 1700 – 1708.
- [30] Yi G.C., Wang C., Park W.I. (2005), “ZnO nanorods: synthesis, characterization and application” *Semicond. Sci. Technol.* 20, S.22 – S34.
- [31] Zhang F., Xu X., Tang W. (2011), “Recent development of the inverted configuration organic solar cells”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, pp. 1785 – 1799.
- [32] Zhong Lin Wang(2004) , “Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications” *J. Phys.: Condens. Matter* 16 R829–R858